
Magnetismus und Metall-Isolator-Übergang in FeSi und FeGe:
***Ab-initio*-Untersuchungen der elektronischen Struktur**

Von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

DISSERTATION

von
Matthias Neef
aus Neubrandenburg

1. Referentin: Prof. Dr. G. Zwicknagl

2. Referent: Prof. Dr. W. Brenig

eingereicht am: 5.12.2006

mündliche Prüfung (Disputation) am: 19.3.2007

2007

Vorveröffentlichungen von Teilen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Physik, vertreten durch die Mentorin, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

M. Neef und K. Doll

CO adsorption on the Cu(111) surface: A density functional study
Surf. Sci. **600**, 1085-1092 (2006).

M. Neef, K. Doll und G. Zwicknagl

Structural, electronic, and magnetic properties of FeSi: hybrid functionals and non-local exchange
J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7437-7447 (2006).

D. Menzel, D. Zur, I. Jursic, J. Schoenes, L. Patthey, M. Neef und K. Doll

Full gap opening in single crystalline $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ evidenced by high-resolution photoemission
J. Magn. Magn. Mater., im Druck (2006).

D. Zur, D. Menzel, I. Jursic, J. Schoenes, L. Patthey, M. Neef, K. Doll und G. Zwicknagl
Absence of Kondo-resonance in high-resolution photoemission spectra of single crystalline $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$

Phys. Rev. Lett., eingereicht (2006).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die isostrukturellen Systeme FeSi und FeGe	7
2.1	Der unmagnetische Halbleiter FeSi	10
2.2	Das magnetische Metall FeGe	14
2.3	Metall-Isolator-Übergänge in den Mischkristallen	15
3	Vorüberlegungen – die grundlegenden Aspekte	17
3.1	Die elektronische Struktur	17
3.2	Der Metall-Isolator-Übergang	20
3.3	Das Stoner-Modell	22
4	Das Vielteilchenproblem	25
4.1	Die Hartree-Fock-Näherung	26
4.2	Die Dichtefunktionaltheorie	29
4.3	Implementierung der <i>Ab-initio</i> -Verfahren – Crystal03	35
4.4	Qualitative Ergebnisse und Vergleich der Methoden	39
5	Vorarbeiten zu den <i>Ab-initio</i>-Studien	45
5.1	Physikalische Möglichkeiten der <i>Ab-initio</i> -Rechnungen	45
5.1.1	Totale Energie und zugehörige Eigenschaften	46
5.1.2	Elektronische Eigenschaften	47
5.2	Tests und Kalibrierungen	50
5.2.1	Stabilität/Kompatibilität	50
5.2.2	Basisoptimierung	54
5.2.3	Geometrieoptimierung	55
5.3	Beschreibung physikalischer Systeme durch das B3LYP-Funktional . . .	56
5.3.1	Modellierung der Oberflächenadsorption	58
5.3.2	Kupfer als Festkörper	59
5.3.3	Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an der Cu(111)-Oberfläche	61

6	Ergebnisse der Studien für FeSi	67
6.1	Vergleich der Verfahren	68
6.1.1	Die Ladungsdichte	69
6.1.2	Die Bandstruktur und die Zustandsdichte	72
6.1.3	Die Band-Platzierung	76
6.1.4	Charakter der Bänder entlang der [111]-Richtung	77
6.2	Die unmagnetische Phase von FeSi	80
6.2.1	Stabilität des unmagnetischen Grundzustandes	85
6.2.2	Die Entwicklung der Bandlücke	87
6.2.3	Verhalten bei hohen Drücken	90
6.3	Die magnetische Phase von FeSi	92
6.3.1	Der Einfluss der internen Geometrie	95
6.3.2	Die treibenden Kräfte des Übergangs	97
7	Ergebnisse der Studien für FeGe	103
7.1	Vergleich der Verfahren	104
7.2	Geometrieoptimierung für FeGe	106
7.2.1	Der magnetische Zustand von FeGe	109
7.2.2	Die Auswirkungen der Ge-Atome im Vergleich zu FeSi	111
7.3	Der Metall-Isolator-Übergang	113
8	Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zu den Experimenten	119
8.1	FeSi im Vergleich	119
8.2	FeGe im Vergleich	125
9	Zusammenfassung und Ausblick	129
A	Anhang (Technische Details)	135
A.1	Explizite Form der Funktionale	135
A.2	Einfluss der Abschneidekriterien (FIXINDEX)	137
A.3	Einfluss der thermischen Verbreiterung (SMEAR)	140
A.4	Die Eingabedatei INPUT	142
A.5	Basissätze	146
	Literaturverzeichnis	151
	Akronyme	163

Kapitel 1

Einleitung

Magnetische Halbleiter haben in den vergangenen Jahren große Aufmerksamkeit erregt. Das Interesse wird durch das Potenzial dieser Systeme für mögliche Anwendungen im Bereich der Spintronik ausgelöst [1,2]. Im Gegensatz zur herkömmlichen Elektronik nutzt die Spintronik zusätzlich den Elektronenspin aus. Viel versprechende Möglichkeiten zur Realisierung eines spin-basierten Transistors bieten die magnetischen Halbleiter, denn sie kombinieren magnetische und halbleitende Eigenschaften. Darunter befinden sich die Übergangsmetallsilizide und ihre Legierungen als aussichtsreiche Kandidaten für technische Anwendungen. Diese Materialien weisen reichhaltige Phasendiagramme auf, wobei sich ihre Komplexität bei Änderung von externen Kontrollparametern wie Temperatur, Druck und magnetischem Feld widerspiegelt. Für technische Anwendungen ist ein mikroskopisches Verständnis des Zusammenhangs zwischen strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften unerlässlich.

Ein teilweise unverstandener Vertreter der magnetischen Halbleiter ist FeSi. FeSi sticht durch seine ungewöhnlichen Eigenschaften aus der Gruppe der Übergangsmetallsilizide heraus. Experimentell betrachtet hat FeSi einen unmagnetischen Grundzustand und eine sehr kleine Anregungslücke $\Delta < 0.1$ eV [3–6]. Bei $T = 500$ K zeigt die magnetische Suszeptibilität ein Maximum und mit steigender Temperatur ist ein Curie-Weiss-Verhalten zu beobachten [7,8]. Der Widerstand kann nicht über ein gewöhnliches Aktivierungsverhalten beschrieben werden, er steigt bei sinkender Temperatur um dreieinhalb Größenordnungen [9].

Das beschriebene komplexe Verhalten spiegelt die Tatsache wider, dass die Wechselwirkungen der Elektronen eine wichtige Rolle spielen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Korrelationen in den teilgefüllten $3d$ -Schalen der Übergangsmetallatome. Darauf weist auch der Metall-Isolator-Übergang hin, der bei der Substitution von Silizium durch Germanium auftritt [10,11]. FeGe ist metallisch und ordnet mit einem magnetischen Moment von $1 \mu_B$ pro Fe-Atom [12,13]. Sowohl FeGe als auch FeSi kristallisieren in der komplexen B20-Struktur, wobei FeGe einen um 4 % größeren Gitterabstand hat [14]. Drei Parameter bestimmen die B20-Struktur: die Gitterkonstante

a sowie die zwei internen Koordinaten u_{Fe} und $u_{Si/Ge}$.

Es ist möglich die theoretischen Untersuchungen in Bezug auf Ansatz bzw. Methode in zwei Gruppen einzuteilen. Einerseits sind dies die *Ab-initio*-Verfahren mit den materialspezifischen Berechnungen der elektronischen Struktur meist auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und andererseits gibt es Modellstudien bzw. Modellrechnungen. Über realistische Potenziale und die Verwendung der Gittersymmetrie ist die Bestimmung des Grundzustandes mit Hilfe der DFT realisierbar. Im Gegensatz zu den *Ab-initio*-Verfahren berücksichtigen die Modellstudien die Korrelationen explizit, benötigen jedoch eine Parametrisierung und die Eigenschaften des Systems werden über einen Modell-Hamilton-Operator beschrieben. Die *Ab-initio*-Verfahren können als Zwischenschritt bzw. Bindeglied zwischen dem Experiment und der Theorie interpretiert werden und ermöglichen eine zusätzliche Einsicht in die physikalischen Merkmale und Besonderheiten des untersuchten Systems. *Ab-initio*-Verfahren benötigen keine empirischen Parameter und bieten somit die Möglichkeit, aus einer zunächst abgeschätzten Geometrie sowie durch Vorgabe einer Basis vielfältige materialspezifische Eigenschaften berechnen zu können.

Der ungewöhnliche Verlauf der Suszeptibilität und des Widerstandes in FeSi zeigt Ähnlichkeiten mit dem Verhalten in Seltenerd-Verbindungen. So zeigt z.B. $Ce_3Bi_4Pt_3$ ebenfalls ein Maximum in der Suszeptibilität, ein Curie-Weiss-Verhalten, und der Widerstand wächst bei sinkender Temperatur um drei Größenordnungen [15, 16]. Als ein Vertreter der Kondo-Isolatoren besitzt $Ce_3Bi_4Pt_3$ eine sehr kleine Bandlücke. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften wurde versucht, FeSi in Analogie zu einem Kondo-Isolator zu verstehen [17–19]. Die Fe- d -Elektronen werden in einem lokalisierten Bild betrachtet und tragen lokale Momente. Das alternative itinerante Bild wird durch Bandstrukturechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie gestützt. Unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung (LDA) [20–24], also durch eine itinerante Beschreibung des Systems, konnten Teilaspekte der experimentellen Beobachtungen, wie z.B. die Bandlücke, bestätigt werden. Die LDA mit ihrer effektiven Einteilchen-Näherung ist dennoch nicht in der Lage, die experimentellen Resultate, vor allem die Suszeptibilität, vollständig zu erklären. Bei ca. 15 GPa wird aufgrund theoretischer Abschätzungen ein struktureller Phasenübergang erwartet [24], während im Experiment unter Druck bis zu 50 GPa kein Phasenübergang gefunden wird [25]. Widersprüchliche Ergebnisse ergeben sich auch bei dem Verhalten der Bandlücke unter Druck, sowohl theoretisch [24, 26] als auch experimentell [10, 27]. Die Kontroverse zur korrekten Beschreibung von FeSi, ob itinerant oder lokalisiert, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Die magnetischen Eigenschaften von FeGe führen zu der Vermutung, dass FeSi als ein Halbleiter in der Nähe einer ferromagnetischen Instabilität beschrieben werden kann. Ebenso deutet das Maximum in der Suszeptibilität auf die Existenz eines metastabilen magnetischen Zustandes in FeSi hin. Ein Versuch, diesen Zustand theoretisch zu beschreiben, bestand in der zusätzlichen Berücksichtigung einer lokalen Wechsel-

wirkung U in der LDA [28]. Eine Alternative zu diesem LDA+ U -Verfahren stellt die Verwendung von sogenannten Hybrid-Funktionalen dar. Das Ziel besteht in der Verbesserung der LDA. Hybrid-Funktionale besitzen eine Beimischung des Fock-Austausches zu den Standard-Funktionalen. Sie wurden ursprünglich für Moleküle kalibriert und werden mittlerweile sehr erfolgreich in der Festkörperphysik zur Beschreibung von elektronischen Eigenschaften eingesetzt, auch zur Bestimmung der Anregungslücke [29,30].

Die systematische Untersuchung von FeSi und FeGe mit *Ab-initio*-Verfahren und die sich daraus ergebenden Konsequenzen stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit: der Magnetismus, der Metall-Isolator-Übergang und die Rolle des nicht lokalen Austausches. Neben einem LDA-Funktional und einem Funktional mit Gradientenkorrekturen wird das Hybrid-Funktional B3LYP verwendet. Um einen systematischen Vergleich zu ermöglichen, insbesondere im Hinblick auf die Rolle des bisher vernachlässigten nicht lokalen Austausches, werden die beiden Systeme auch mit der Hartree-Fock-Methode (HF-Methode) untersucht. Im Gegensatz zu den Standardverfahren der DFT berücksichtigt das HF-Verfahren nur den nicht lokalen Austausch und vernachlässigt die Korrelationen. Bei metallischen Systemen führt der Fock-Austausch zu einer verschwindenden Zustandsdichte an der Fermi-Kante [31]. Dennoch können Bänder die Fermi-Energie schneiden, so dass das System in diesem Sinne als metallisch betrachtet werden kann. Über die HF-Näherung und das B3LYP-Funktional, das als Zwischenschritt zwischen HF-Verfahren und LDA interpretierbar ist, kann das Wechselspiel zwischen Korrelation und Austausch beleuchtet werden. Ziel ist es, ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen Einflüsse in den betrachteten Systemen zu erlangen, um einen Ansatz für eine Modellbildung zu ermöglichen bzw. Ansätze ausschließen zu können.

Neben dem Vergleich der verschiedenen Methoden soll ein Zusammenhang der unterschiedlichen Eigenschaften von FeSi als unmagnetischer Halbleiter und FeGe als Vertreter eines magnetischen Metalls hergestellt werden. Die Untersuchung eines ausgedehnten Bereiches von Gitterabständen sowohl für FeSi als auch für FeGe soll dabei hilfreich sein. Darüber hinaus soll die Entwicklung der Bandlücke und die Phasenstabilität in FeSi unter Druck geklärt sowie die treibende Kraft des ungewöhnlichen Metall-Isolator-Übergangs in der Mischkristallreihe $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ identifiziert werden. Die bisher insbesondere bei FeGe lückenhafte Beschreibung der Endpunkte dieser Reihe mit einem effektiven Einteilchenbild soll vervollständigt werden. Weiterhin soll die Entstehung der magnetischen Eigenschaften von FeGe bzw. der unmagnetischen Eigenschaften von FeSi erklärt werden. Dabei steht der Gültigkeitsbereich des itineranten Bandbildes von FeSi im Vordergrund. Zur Beantwortung der Frage der korrekten Beschreibung von FeSi, ob lokalisiert oder itinerant, werden wesentliche Anhaltspunkte geliefert.

Mit dem Crystal03-Code [32] steht ein ausgereiftes Programm für die Anwendung von *Ab-initio*-Methoden zur Verfügung. Sowohl Standard-Funktionale und Hybrid-Funktionale als auch die Hartree-Fock-Näherung können verwendet werden. Periodische

Systeme können über eine lokale Basis mit Gauß-Funktionen beschrieben werden. Die Neuimplementierung der analytischen Gradienten bei der Geometrieoptimierung in der verwendeten Version ermöglicht eine effiziente Bestimmung der Anordnung der Atome, also der optimalen Geometrie. Der Einfluss der internen Struktur auf die Grundzustandseigenschaften ist in der komplexen B20-Struktur nicht vernachlässigbar, wurde jedoch noch nicht detailliert untersucht. Sowohl Rechnungen mit Spinpolarisation als auch ohne Spinpolarisation werden durchgeführt, um das Wechselspiel zwischen Hundscher Kopplung, Hybridisierung und Kristallfeldaufspaltung zu verstehen. Aussagen zur Hybridisierung und Kristallfeldaufspaltung ergeben sich aus den berechneten Bandstrukturen. Über den Vergleich verschiedener Grundzustände lässt sich die Hundsche Kopplung abschätzen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. Die Übergangsmetallmonosilizide werden im zweiten Kapitel näher erläutert, dabei geht es zunächst um eine Einordnung und einen Überblick von Systemen mit der B20-Struktur. Die physikalischen Eigenschaften sowie die bisherigen Ergebnisse anderer Forschergruppen zu FeSi und FeGe werden zusammengestellt. Es wird auf die bestehenden, offenen und kontrovers diskutierten Probleme eingegangen.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den zu berücksichtigenden Aspekten bei der Untersuchung der beiden Systeme. Ein kurzer Überblick zum Metall-Isolator-Übergang wird gegeben. Anschließend werden vereinfachte Konzepte zur Beschreibung physikalischer Systeme dargestellt. Dabei dreht sich die Betrachtung um das Dreieck aus Hundscher Kopplung, Hybridisierung und der Kristallfeldaufspaltung. Bei der Erklärung der ungewöhnlichen Eigenschaften mit Hilfe eines effektiven Einteilchenbildes sind diese drei Eckpunkte zu berücksichtigen. Zur Beschreibung des itineranten Magnetismus wird auf das Stoner-Modell eingegangen.

Im vierten Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten *Ab-initio*-Methoden, die HF-Näherung und die DFT, erklärt. Der qualitative Vergleich der verschiedenen Verfahren ist für ein Verständnis der Ergebnisse unerlässlich und erfolgt nach der Beschreibung des Crystal03-Codes und des lokalen Basisansatzes.

Die nötigen Grundsteine für eine systematische Untersuchung werden in Kapitel 5 gelegt. Zunächst werden Möglichkeiten von *Ab-initio*-Verfahren erläutert und teilweise hergeleitet. Der darauf folgende Abschnitt beinhaltet die Erläuterung der Testphase bzw. der Kalibrierung des Crystal03-Codes. Neben der Überprüfung der Stabilität und Kompatibilität der zur Verfügung stehenden Rechner im verwendeten Netzwerk, werden die Ergebnisse der notwendigen Basisoptimierung präsentiert. Für jedes Verfahren müssen die Basissätze optimiert werden. Weiterhin wird die Neuimplementierung der analytischen Gradienten auf eine Anwendung in FeSi/FeGe überprüft. Der letzte Abschnitt im fünften Kapitel zeigt ein Beispiel für die erfolgreiche Beschreibung der Anregungslücke mit dem B3LYP-Funktional – die Oberflächenadsorption von CO auf Kupfer.

Die Resultate der Rechnungen zu FeSi/FeGe werden in Kapitel 6 und Kapitel 7 präsentiert – zunächst die Ergebnisse für FeSi und dann für FeGe. Durch die Rechnungen mit gleicher Geometrie ist ein Vergleich der Verfahren möglich und es lassen sich Schlüsse zur Rolle des nicht lokalen Austausches ziehen. Die Bestimmung der optimierten Geometrien sowie der Vergleich von unmagnetischer und magnetischer Phase ermöglichen Aussagen zur Beschreibung von FeSi in einem effektiven Einteilchenbild. Die Abhängigkeit diverser Eigenschaften von der Gitterkonstante wird untersucht.

Das Kapitel 7 beginnt mit dem Vergleich der verwendeten *Ab-initio*-Verfahren bezüglich eines magnetischen Systems. Die Grundzustandseigenschaften von FeGe werden untersucht. Es wird zunächst die Geometrieoptimierung und anschließend der Metall-Isolator-Übergang unter Druck behandelt. Der Vergleich mit FeSi besonders in Hinblick auf die Auswirkungen der Ge-Atome folgt im Anschluss.

Der Vergleich mit den Experimenten findet in Kapitel 8 statt. Es wird geklärt, welches Verfahren die beste Beschreibung der beiden Systeme liefert bzw. welche Einschränkungen gemacht werden müssen. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Experimenten infolge der itineranten Beschreibung des Systems wird die Richtigkeit des Kondo-Bildes für FeSi in Frage gestellt. Der Magnetismus in FeGe bzw. der Metall-Isolator-Übergang in FeSi/FeGe wird erklärt. Neben den Vorhersagen für eine experimentelle Überprüfung erfolgt eine Interpretation der Ergebnisse bezüglich des metamagnetischen Zustandes.

Das neunte Kapitel gibt eine Zusammenfassung dieser Arbeit und einen Ausblick.

Im Anhang sind die technischen Details zusammengefasst. Neben der expliziten Form der Funktionale wird die Eingabedatei erläutert. Darauf folgt eine Auflistung aller optimierten Basissätze. Der Einfluss zweier wesentlicher Steuerungsmöglichkeiten wird beschrieben, sie blieben in anderen *Ab-initio*-Rechnungen unberücksichtigt und wurden bisher noch nicht diskutiert.

Kapitel 2

Die isostrukturellen Systeme FeSi und FeGe

Die kubischen Monosilizide MSi ($M=Mn, Fe, Co, Cr$) kristallisieren wie FeGe in der B20-Struktur. Die Besonderheit dieser Materialien liegt in ihren vielfältigen, ungewöhnlichen und zum Teil ungeklärten Eigenschaften. Hinsichtlich ihres magnetischen und elektronischen Verhaltens, wird ihnen in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet. Zunächst folgt ein kurzer vergleichender Überblick der wesentlichen Systeme. Eine detaillierte Beschreibung von FeSi und FeGe findet in den anschließenden Abschnitten 2.1 und 2.2 statt.

MnSi ist unterhalb von 29 K ein itineranter helikaler Magnet mit einer Periode von 0.034 \AA^{-1} [33], während andere Monosilizide wie CrSi, FeSi und CoSi kein ferromagnetisches Verhalten zeigen [34]. CrSi ist ein leitender Pauli-Magnet. CoSi zeigt diamagnetisches Verhalten und hat (semi-)metallische Eigenschaften. FeSi ist ein Halbleiter mit einer schmalen Bandlücke und besitzt ein Maximum in der magnetischen Suszeptibilität [8]. FeGe hingegen ist metallisch und besitzt ebenfalls eine helikale Spinstruktur [35]. Die Gemeinsamkeit dieser Systeme ist ihre Struktur, die im folgenden erläutert wird. Die Abkürzung AB steht zum einen für die Monosilizide MSi und zum anderen für FeGe.

Die Einheitszelle enthält jeweils vier A- und vier B-Atome. Sie ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die Raumgruppe ist $P2_13$ bzw. 198 oder cP8 und besitzt 12 Symmetrieeoperationen. Die Punktsymmetrie am A- bzw. B-Platz ist C_3 . Eine detaillierte Beschreibung von C_3 und deren Konsequenzen für die Kristallfeldaufspaltung erfolgt im Abschnitt 3.1. In der C_3 -Symmetrie existiert nur eine dreizählige Rotationsachse. Die Achse der möglichen Rotationen um 120° liegt entlang der $[111]$ -Richtung. Sowohl die A- als auch die B-Atome werden entsprechend den folgenden Vektoren in der einfach kubischen Einheitszelle angeordnet: (u, u, u) , $(1/2 + u, 1/2 + u, -u)$, $(-u, 1/2 + u, 1/2 - u)$ und $(1/2 - u, -u, 1/2 + u)$. Tabelle 2.1 enthält die experimentell bestimmten Gitterkonstanten sowie die entsprechenden internen Koordinaten u_A und u_B für ausgewählte

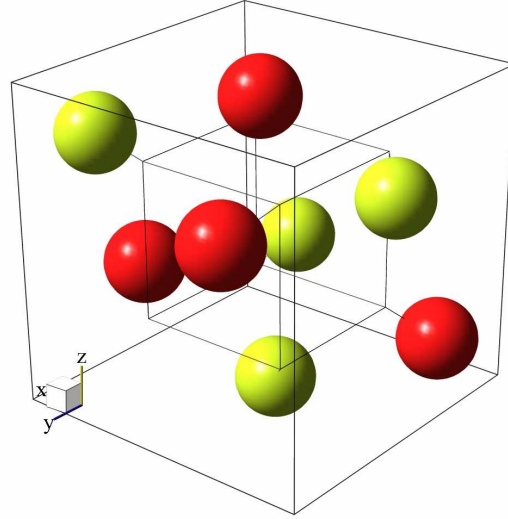


Abb. 2.1: Darstellung der Einheitszelle der B20-Struktur für AB. Die Einheitszelle enthält vier A-Atome (dunkle Kugeln) und vier B-Atome (helle Kugeln). Die Ecken des kleineren Quaders sind die Positionen der Atome nach einer Verschiebung zum Erhalt der NaCl-Struktur. Das kleine Koordinatenkreuz stellt die Richtungen der einfach kubischen Basisvektoren $(a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$ und $(0, 0, a)$ dar.

Materialien mit B20-Struktur.

Die B20-Struktur kann als eine Variation der NaCl-Struktur (B1) verstanden werden. Durch eine Verschiebung der Atome in der Einheitszelle ist es möglich die B20-Struktur in die NaCl-Struktur überzuführen, siehe Abb. 2.1. Die internen Koordinaten sind dann $u_A = 0.25$ und $u_B = 0.75$. In dieser hochsymmetrischen Phase hat das A-Atom sechs nächste Nachbarn. Die sechs B-Atome besitzen jeweils den gleichen Abstand zum A-Atom. In der B20-Struktur hat ein A-Atom sieben B-Nachbarn: ein B-Atom entlang der $[111]$ -Richtung als nächsten Nachbarn, drei übernächste Nachbarn und drei weitere überübernächste Nachbarn, siehe Abb. 2.2.

AB	a (Å)	u_A	u_B	B (GPa)
FeSi	4.489 [36]	0.137 [36]	0.842 [36]	185 [37]; 209 [25]
FeGe	4.700 [14]	0.1352 [14]	0.8414 [14]	147 [38]
MnSi	4.558 [39]	0.138 [39]	0.845 [39]	136 [40]
CoSi	4.445 [41]			

Tabelle 2.1: Experimentelle Ergebnisse für ausgewählte Materialien AB mit der B20-Struktur. Dargestellt sind die Gitterkonstante a , die internen Koordinaten u_A und u_B sowie der Kompressionsmodul B . Bei CoSi ist bisher nur die Gitterkonstante experimentell ermittelt worden.

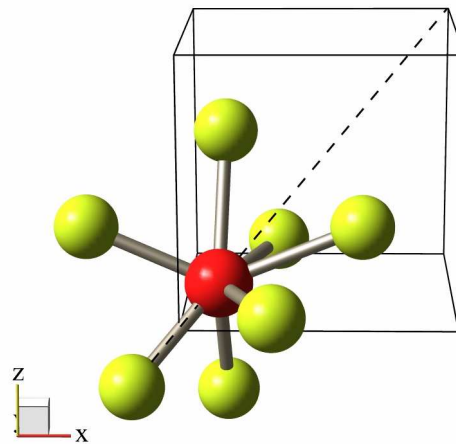


Abb. 2.2: Darstellung der sieben B-Nachbarn (helle Kugeln) eines A-Atoms (dunkle Kugeln). Zur besseren Orientierung ist die Einheitszelle eingezeichnet. Die dreizählige Rotationsachse verläuft entlang der $[111]$ -Richtung (gestrichelte Linie), d.h. sie verläuft entlang des A-Atoms und dem nächsten B-Atom. Zum Vergleich mit Abb. 2.1 sind die Richtungen der einfach-kubischen Basisvektoren (Koordinatenkreuz) ebenfalls dargestellt.

Die Einheitszelle im Impulsraum ist ebenfalls einfach kubisch. Die Brillouin-Zone mit ihren Hochsymmetriepunkten (Γ , R, M und X) ist in Abb. 2.3 dargestellt.

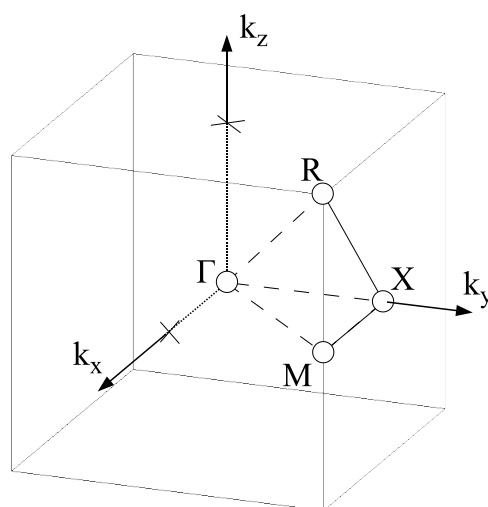


Abb. 2.3: Darstellung der Brillouin-Zone mit den dazugehörigen Hochsymmetriepunkten Γ , R, M und X im reziproken Raum für die B20-Struktur. Die Brillouin-Zone ist einfach kubisch.

2.1 Der unmagnetische Halbleiter FeSi

Das bis heute anhaltende Interesse an FeSi ist auf die ungewöhnlichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften zurückzuführen, sowie auf die Schwierigkeit dieses Verhalten hinreichend gut zu erklären.

FeSi in der B20-Struktur wird auch als ϵ -FeSi bezeichnet. FeSi kristallisiert in der B20-Struktur mit einer Gitterkonstante von $a = 4.489 \text{ \AA}$ [36]. Das Fe-Atom besitzt sieben Si-Nachbarn: einen in 2.294 \AA , drei in 2.341 \AA und weitere drei in 2.515 \AA Abstand. Bei Temperaturen $T \ll 500 \text{ K}$ ist FeSi ein unmagnetischer Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke $\Delta < 0.1 \text{ eV}$ [3–5]. Mit steigender Temperatur wird es jedoch ein Curie-Paramagnet mit schlechter metallischer Leitfähigkeit bei $T > 500 \text{ K}$ [7]. Die Suszeptibilität besitzt ein Maximum bei ca. 500 K [8] und für Temperaturen ab ca. 550 K zeigt sich ein Curie-Weiss-Verhalten, siehe Abb. 2.4.

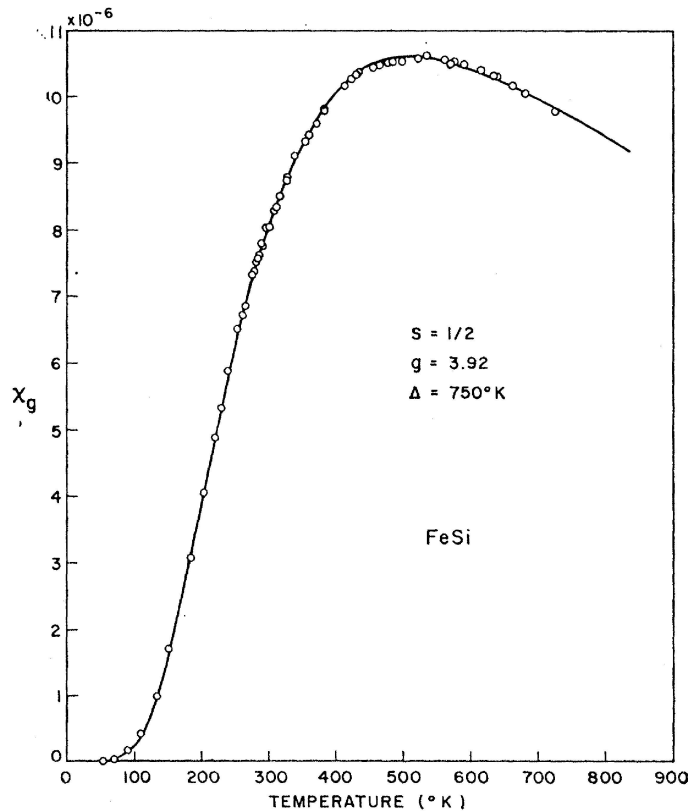


Abb. 2.4: Magnetische Suszeptibilität χ_g nach Abzug der paramagnetischen Tieftemperaturanteile aus Ref. [8]. Die Kurve entspricht einem lokalen Momentenmodell ($S = 1/2$, $g = 3.92$ und $\Delta_S = 750 \text{ K}$).

Trotz des Maximums konnte jedoch keine antiferromagnetische Ordnung gefunden werden [42, 43]. Unterhalb von 500 K steigt der Widerstand deutlich mit sinkender Temperatur [7]. Der Widerstand wächst um dreieinhalb Größenordnungen bei sinkender Temperatur. In keinem Temperaturbereich lassen sich die Daten über ein gewöhnliches Aktivierungsverhalten der Form $\sigma \propto \exp(-\Delta/2k_bT)$, wie es bei konventionellen Halbleitern der Fall ist, beschreiben, siehe Abb. 2.5.

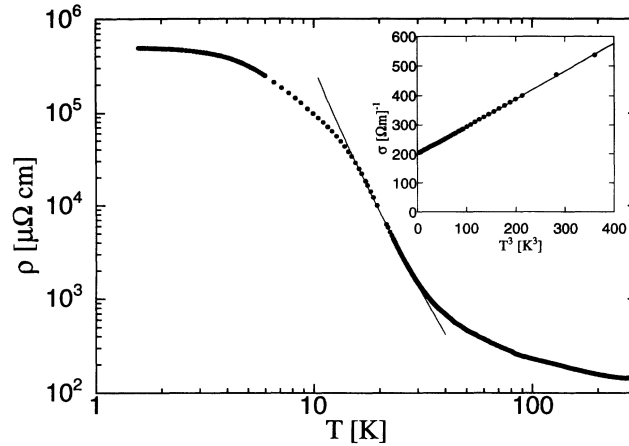


Abb. 2.5: Der Widerstand ρ von FeSi zwischen 1.5 K und 300 K aus Ref. [9]. Die Unterabbildung zeigt die Leitfähigkeit σ versus T^3 zwischen 1.5 K und 6 K, ausgewertet mit $\sigma = \sigma_0 + aT^3$ wobei $\sigma_0 = 200(\Omega m)^{-1}$ und $a = 0.94(\Omega m K^3)^{-1}$.

Es entwickelte sich eine Kontroverse, ob FeSi als eine Art Kondo-Isolator angesehen werden kann oder nicht [17]. Die Kondo-Isolatoren sind eine Gruppe von Halbleitern mit einer kleinen Bandlücke, bei denen die Lücke durch die Hybridisierung der lokalisierten f -Elektronen und den Leitungselektronen entsteht [15, 16]. Entsprechend den Seltenerdmetall-Kondo-Isolatoren sollte FeSi als erstes Beispiel eines Übergangsmetall-Kondo-Isolators betrachtet werden. Diese Vermutung ergab sich aus den Ähnlichkeiten in der magnetischen Suszeptibilität und dem Widerstand zu Materialien mit $4f$ - und $5f$ -Elektronen wie z.B. $Ce_3Bi_4Pt_3$. Die Verbindung $Ce_3Bi_4Pt_3$ als Vertreter der Kondo-Isolatoren besitzt ein Maximum in der Suszeptibilität bei ca. 80 K und beschreibt für Temperaturen ab ca. 150 K ein Curie-Weiss-Verhalten [15]. Ebenso zeigt der Widerstand kein gewöhnliches Aktivierungsverhalten: Mit sinkender Temperatur steigt der Widerstand um drei Größenordnungen [16]. So wurden Modelle vorgeschlagen, die versuchten, FeSi in analoger Weise als einen Kondo-Isolator zu beschreiben [17–19]. Diese Modelle nutzen ein lokalisiertes Bild der Fe- d -Elektronen und beschreiben diese über lokale Momente. Ein alternativer Weg zur Beschreibung von FeSi baut auf dem itineranten Bild auf [44]. Im folgenden soll die Entwicklung der Studien zu FeSi skizziert und auf deren Fortschritte bzw. Schwierigkeiten eingegangen werden.

Es wurde versucht die magnetische Suszeptibilität über ein Modell mit einem unmagnetischen Grundzustand ($S=0$) und einem angeregten Zustand ($S=1$ oder $S=1/2$) zu beschreiben, wobei beide Zustände durch eine Lücke Δ_S getrennt sind [8]. Die Kurve in Abb. 2.4 ist dabei die bestmögliche Anpassung mit den Parametern $S = 1/2$, $\Delta_S = 750$ K und einem g-Faktor von 3.92. Dieses lokale Momentenmodell ist nicht kompatibel mit den Halbleiter-Eigenschaften von FeSi, so dass als Alternative ein Bändermodell mit je einem Valenz- und Leitungsband der Breite w und einer Bandlücke 2Δ vorgeschlagen wurde. Um die experimentell bestimmte Suszeptibilität reproduzieren zu können, mussten sehr kleine Bandbreiten mit $w \ll \Delta$ angenommen werden. Die benötigte Bandbreite lag in der Größenordnung von 1 meV, was offensichtlich unrealistisch ist. Denn diese Breiten widersprechen Resultaten, die mit Hilfe der lokalen Dichtenäherung (LDA) berechnet wurden. Die LDA-Rechnungen ergeben scharfe Strukturen mit einer Breite von ca. 0.5 eV [20, 21] und eine Bandlücke von ca. 0.1 eV. Die gute experimentelle Übereinstimmung legte die Vermutung nahe, dass in diesem Material kein „Bandlückenproblem“¹ vorliegt. Die Bandstruktur besteht im Bereich von -12 eV bis 10 eV aus ausgedehnten Bändern mit Fe-3d- und Si-3p-Hybridcharakter. Die Zustandsdichte deutet auf ein schmales Fe-d-Band hin mit einer Breite von ca. 2 eV unterhalb der Bandlücke. Diese Inkonsistenz mit den benötigten Bandbreiten des Zweibänder-Modells mit $\ll 1$ eV erfordert eine Berücksichtigung von Korrelationseffekten.

Ein viel versprechendes Modell lässt sich aus der Spinfluktuationstheorie ableiten [44–46]. Es führt Korrelationseffekte und die berechnete Bandstruktur zusammen, um die magnetischen und thermischen Eigenschaften von FeSi zu erklären. Dabei wird ein temperaturinduzierter Paramagnetismus eingeführt, wobei bei hohen Temperaturen eine Sättigung der induzierten lokalen Momente vorhergesagt wird. Durch inelastische Neutronenstreuung konnten die lokalen Momente zunächst nicht beobachtet werden [47]. Untersuchungen mit Hilfe polarisierter Neutronenstreuung an Einkristallen konnten die temperaturinduzierten lokalen Momente bestätigen [48]. Wenn das Fe-Atom ein lokales Moment trägt, müsste dies in Fe-3s-Kernniveau-Spektren infolge der Austauschaufspaltung bei Temperaturerhöhung zu beobachten sein. Fe-Kernniveau-Photoemissions-Messungen an FeSi zeigen jedoch keine Hinweise auf lokale Momente [49].

Ein Vergleich der aus Bandstrukturrechnungen bestimmten Zustandsdichte mit der aus Photoemissionsmessungen [50] zeigt einige Unterschiede. Durch eine phänomenologische Berücksichtigung von Korrelationseffekten wurde versucht, eine bessere Übereinstimmung mit den LDA-Ergebnissen aus Ref. [20] zu erreichen. Bei winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen wurde ein scharfes schmales Band mit sehr geringer Dispersion von ca. 30 meV unterhalb der Fermi-Energie beobachtet [51]. Da die physikalischen Eigenschaften von Kondo-Isolatoren mit f -Elektronen ihren Ursprung in den schmalen

¹Das sogenannte Bandlückenproblem bezeichnet die Unterschätzung der Bandlücke durch die LDA, meist mit Werten um den Faktor 2. Die Ursachen sind in Abschnitt 4.4 näher erläutert.

stark renormierten f -Bändern haben [52], könnten FeSi und die Kondo-Isolatoren zur selben Klasse von Materialien zählen.

Eine Erklärung der Phänomene durch einen temperaturinduzierten Mechanismus wird durch LDA+ U -Rechnungen [28] unterstützt. Dabei wird mit einer lokalen Wechselwirkung $U > 3.2$ eV ein Phasenübergang von einem Halbleiter zu einem ferromagnetischen Metall als eine Funktion des Magnetfelds vorhergesagt. Ein ähnliches Verhalten wird in FeSb₂ vorhergesagt [53]. Ein vereinfachtes Modell, basierend auf diesen *Ab-initio*-Ergebnissen, liefert eine gute Übereinstimmung mit der Suszeptibilität von FeSi. Die Nähe zu einem ferromagnetischen Zustand könnte die ferromagnetischen Korrelationen erklären, die in den Neutronstreuexperimenten [48] gefunden wurden.

Die theoretischen Untersuchungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zu nennen sind die materialspezifischen Berechnungen der elektronischen Struktur auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie die Modellstudien zum Einfluss der Korrelationen. Detaillierte Elektronenstrukturechnungen wurden für FeSi [20, 21, 54–56], CoSi [55, 57] und MnSi [58, 59] durchgeführt. Die Eigenschaften der jeweiligen Grundzustände im Gleichgewicht konnten im Rahmen der DFT gut beschrieben werden. Austausch- und Korrelationseffekte wurden näherungsweise meist mit LDA, zum Teil auch durch Gradienten-korrigierte Funktionale (GGA) berücksichtigt.

Das Verhalten von FeSi unter Druck ist dagegen theoretisch nur unzureichend verstanden. Interessant ist eine theoretisch postulierte Gitterinstabilität [24]. Wird die Gitterkonstante durch Druckerhöhung variiert, so wird bei ca. 15 GPa ein struktureller Phasenübergang erwartet [24]. Experimentelle Untersuchungen zeigen dagegen bis zu Drücken von 50 GPa keinen Phasenübergang [25]. Ebenso ungeklärt ist das Verhalten der Bandlücke bei der Erhöhung des Drucks [60]. Ergänzend zu den DFT-Rechnungen wurden Grundzustandseigenschaften im Rahmen der LDA+ U -Näherung untersucht [28, 61]. Der Einfluss elektronischer Korrelationen lässt sich dabei in einer Art Molekularfeldnäherung beschreiben.

Elektronische Korrelationen, die nicht durch effektive Potenziale berücksichtigt werden können und daher für herkömmliche DFT-Rechnungen nicht zugänglich sind, beeinflussen vor allem die elektronischen Anregungen [50]. Zu diesem Aspekt gibt es einerseits Rechnungen im Rahmen der Spinfluktuationstheorie [45, 46] oder Fermi-Flüssigkeitstheorien [62] sowie andererseits Untersuchungen an Hubbard-Modellen [63–66], dem Falicov-Kimball-Modell [67] und dem periodischen Anderson-Modell [35, 68, 69]. Ausgehend von einer vereinfachten Dispersion wurden bei den Modellrechnungen zunächst die Einteilchenspektren bestimmt, mit denen dann in einem zweiten Schritt messbare dynamische Eigenschaften berechnet wurden. Die weitaus überwiegende Zahl der Rechnungen behandelt die Korrelationseffekte als lokal, d. h. die Abhängigkeit der Selbstenergie vom Wellenvektor wird vernachlässigt. Bis auf wenige Ausnahmen werden die intra-atomaren Korrelationen, denen vor allem die Hundschen Regeln zu Grunde liegen, nicht berücksichtigt.

2.2 Das magnetische Metall FeGe

Im Vergleich zu FeSi wurde das System FeGe bisher nicht intensiv untersucht. Aus experimenteller Sicht liegt ein Grund in der Schwierigkeit der Herstellung von Einkristallen. FeGe kristallisiert ebenfalls in der B20-Struktur mit einer Gitterkonstante $a = 4.70 \text{ \AA}$ [14]. In dieser Struktur hat das Fe-Atom sieben Ge-Nachbarn: Ein Ge-Atom ist 2.391 \AA entfernt, drei Ge-Atome befinden sich im Abstand von 2.443 \AA und die weiteren drei Ge-Atome haben einen Abstand von 2.646 \AA . Die Abstände wurden durch Röntgenstreuungen an Einkristallen ermittelt. Die experimentell bestimmten Geometrieigenschaften von FeGe in der B20-Struktur sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Neben der B20-Struktur existieren noch zwei weitere Strukturphasen. Über $620 \text{ }^\circ\text{C}$ geht die kubische B20-Struktur in die hexagonale B35-Struktur (CoSn-Typ) über. Bei etwa 740°C wird eine monokline Hochtemperaturphase stabil, die die gleiche Struktur hat wie CoGe.

Die relative Änderung der Gitterkonstanten von etwa 4 % gegenüber FeSi hat deutliche Auswirkungen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Materials. Im Gegensatz zum Halbleiter FeSi ist FeGe metallisch. Darüber hinaus ordnet FeGe magnetisch mit einem magnetischen Moment von $1 \mu_B$ pro Fe-Atom [12,13]. Unterhalb von 279 K tritt eine helikale Spinstruktur mit einer Periode von $683\text{--}700 \text{ \AA}$ auf [70]. Die Momente sind senkrecht zum Propagationsvektor der Spirale [100] angeordnet. Eine Änderung der Spiralrichtung zur [111]-Richtung tritt bei einem Phasenübergang 1. Ordnung bei etwa 210 K auf. Die magnetische Ordnung ist auf die Präsenz eines Dzyaloshinskii-Moriya-Terms in der Austauschwechselwirkung zurückzuführen, da das Eisen eine niedrige Symmetrie (C_3) aufweist. Es kommt zu einer Verkantung der Spins, d.h. die Spins drehen sich leicht aus der magnetischen Ordnung heraus. Es entsteht ein schwaches ferromagnetisches Moment. Diese beobachtete helikale Spinstruktur ist der Struktur von MnSi ähnlich [71].

LDA+ U -Rechnungen ergaben bei einem Wert von $U = 3.7 \text{ eV}$ den korrekten ferromagnetischen Grundzustand mit einer Magnetisierung von ca. $1 \mu_B$ pro Fe-Atom [61]. Die helikale Spinstruktur mit ihren großen Wellenlängen kann lokal als ferromagnetisch betrachtet werden. Zum Beispiel reichen bei MnSi bereits Felder von ca. 0.6 T aus, um die helikale Spinstruktur in eine ferromagnetische Ordnung umzuwandeln [39]. Rechnungen mit festgehaltenen Spinmomenten („fixed spin method“) führen zu einer Präferenz eines ferromagnetischen Zustandes unter Verwendung der experimentell bestimmten Geometrie.

Ebenso ließ sich ein durch ein Magnetfeld induzierter, metamagnetischer Übergang beobachten und zwar von einem nicht magnetischen (halbleitend) zu einem ferromagnetischen Zustand (metallisch) für kleiner werdende Gitterkonstanten [72]. Dies könnte als ein Hinweis gedeutet werden, dass die ungewöhnlichen Eigenschaften von FeSi auf die Nähe zu einem kritischen Punkt eines Übergangs zwischen halbleitendem und ferromagnetischem metallischen Verhalten zurückzuführen sind. Hochdruckexperimente

an FeGe zeigen, dass eine reine Volumenreduktion zu einer Unterdrückung der langreichweitiger magnetischer Ordnung führt [38].

2.3 Metall-Isolator-Übergänge in den Mischkristallen

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der stöchiometrischen Verbindungen weisen die Dotierungsreihen von Materialien mit B20-Struktur facettenreiche Möglichkeiten auf [73]. Durch unterschiedliche Dotierungsanteile der Silizide lassen sich z. B. Metall-Isolator-Übergänge erzeugen. Die Ersetzung von Silizium durch Aluminium führt zu einer Löcherdotierung bzw. Kobalt für Eisen zu einer Elektronendotierung. Über eine entsprechende Mischreihe wurde $\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$ untersucht und konnte über ein konventionelles Bild von dotierten Halbleitern erklärt werden [74]. Ein anderes interessantes System stellt $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ dar. Eine Verdünnung von ca. 20 % zerstört den Ferromagnetismus von MnSi, während die metallischen Eigenschaften erhalten bleiben [27]. Auf zwei Systeme soll im folgenden näher eingegangen werden. Das ist zum einen $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ und zum anderen $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ hängen empfindlich von der chemischen Zusammensetzung und den Gitterparametern ab. Reines FeSi ($x = 0$) ist ein paramagnetischer Halbleiter mit sehr kleiner Bandlücke [3]. Durch die Substitution von Eisen durch Kobalt werden sowohl die Anzahl der freien Ladungsträger als auch die Gitterabstände geändert. Bereits bei sehr geringer Co-Konzentration ($x = 0.05$) ergibt sich ein (halb-)metallischer Grundzustand [75, 76]. In diesem bildet sich sukzessiv eine helikale magnetische Ordnung aus [77], wie es bereits von der verwandten Verbindung MnSi bekannt ist. Die Untersuchungen [78–80] konzentrieren sich vor allem auf den Bereich mit hoher Fe-Konzentration. Zur Beschreibung der Legierungen wurden zunächst Rechnungen im Rahmen der „Virtual Crystal Approximation“ durchgeführt [78]. Anstelle der nicht periodischen Struktur der Legierung wurde dabei ein fiktives periodisches Gitter betrachtet, dessen Bausteine die gemittelte Kernladung tragen. Zum Vergleich wurden Rechnungen an Übergittern durchgeführt, in deren Einheitszellen einzelne Fe-Atome durch Co-Atome ersetzt wurden. Allerdings wurde nicht versucht, die wahrscheinlichsten Positionen der einzelnen Bausteine zu bestimmen. Diese Berechnungen konnten die experimentellen Ergebnisse im Bereich mit hoher Fe-Konzentration stützen.

Das beschriebene komplexe Verhalten spiegelt die Tatsache wider, dass die Wechselwirkung der Elektronen eine wichtige Rolle spielt. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die lokalen Korrelationen in den teilgefüllten $3d$ -Schalen der Übergangsmetallatome. Darauf weist auch der Metall-Isolator-Übergang hin, der bei Substitution von Silizium durch Germanium auftritt [10, 11]. LDA-Rechnungen [26] mit einer endlichen Anzahl von Atomen (Cluster) konnten den Übergang reproduzieren. Bei einer Konzen-

tration von $x \approx 0.25$ zeigt das Phasendiagramm von $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ einen Übergang 1. Ordnung von einem Halbleiter zu einem ferromagnetischen Metall. Die Bandlücke wird mit größer werdendem x kleiner [60]. Aus LDA+ U -Daten konnte ein phänomenologisches Zwei-Band-Modell für $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ aufgestellt werden, das zusätzlich in Abhängigkeit vom Magnetfeld einen Übergang 1. Ordnung und bei $B = 0$ einen Übergang 2. Ordnung für bestimmte Konzentrationen bzw. Bandbreiten vorhersagt [61]. Ein feldinduzierter metamagnetischer Übergang konnte durch DFT-Rechnungen mit der Methode der festgehaltenen Spinnomente bestätigt werden [81].

Die bestehenden DFT-Rechnungen und die theoretischen Untersuchungen zum Grundzustand der reinen Monosilizide und von FeGe lassen vermuten, dass es mit Hilfe der DFT möglich sein sollte, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Mischkristalle wiederzugeben. Voraussetzung dafür ist aber zum einen eine bessere Beschreibung der „Gitterstruktur“, d.h. der atomaren Anordnung, und zum anderen ein besseres Verständnis der Korrelationseffekte sowie der Wirkung des nicht lokalen Austausches. Eine Verbesserung der Beschreibung ist durch eine Vergrößerung der Einheitszelle möglich. In der Einheitszelle müssen die Positionen der einzelnen Atome optimal bestimmt werden. Neben diesen strukturellen Gesichtspunkten ist auch eine bessere Berücksichtigung von Austausch und den Korrelationen nötig. Im Rahmen der DFT kann dies durch Hybrid-Funktionale erreicht werden, die bei Molekülen eine sehr gute theoretische Beschreibung liefern. Kontrollierte systematische Untersuchungen von Vielteilcheneffekten sollten möglichst von Elektronenstrukturechnungen auf der Basis der Hartree-Fock-Näherung (HF-Näherung) ausgehen. Da diese durch ihre Konstruktion keine elektronischen Korrelationen enthalten, entfällt bei diesem Vorgehen das Problem einer eventuellen Doppelzählung von Korrelationsbeiträgen [82]. Zum Verständnis der Mischkristalle sind zunächst die Auswirkungen auf die Komponenten an den Enden der Mischreihen zu untersuchen. Bei der Untersuchung der Korrelationen ist auch die Berücksichtigung von Orbitaleffekten und damit auch intra-atomare Korrelationen bedeutend.

Kapitel 3

Vorüberlegungen – die grundlegenden Aspekte

Zur Auswertung der *Ab-initio*-Untersuchung von FeSi und FeGe ist das Verständnis grundlegender Modelle bzw. Konzepte hilfreich. Die Vorüberlegungen befassen sich mit der elektronischen Struktur, dem Metall-Isolator-Übergang und dem Stoner-Modell. Diese Einschränkung ergibt sich aus den Eigenschaften beider Systeme: FeSi als ein unmagnetischer Halbleiter und FeGe als ein magnetisches Metall. Die Betrachtung der grundlegenden Aspekte steht dabei im Mittelpunkt. In Abschnitt 3.1 werden die wesentlichen Faktoren der elektronischen Struktur diskutiert, wobei auch speziell auf die Besonderheiten der B20-Struktur eingegangen wird. Nach der Charakterisierung von Isolator und Metall wird in Abschnitt 3.2 ein Überblick der verschiedenen Metall-Isolator-Übergänge sowie deren Einteilung in verschiedene Klassen gegeben. Der letzte Abschnitt 3.3 in diesem Kapitel beschäftigt sich mit einem Modell zur Beschreibung des Bandferromagnetismus.

3.1 Die elektronische Struktur

Aufgrund der Komplexität von wechselwirkenden Vielteilchensystemen wird eine Beschreibung der elektronischen Struktur mit vereinfachten Konzepten angestrebt. Diese Reduktion ermöglicht das Verständnis der physikalischen Zusammenhänge sowie die Einordnung eines Systems im Vergleich zu anderen. Die elektronische Struktur wird im Wesentlichen von drei Faktoren beeinflusst: der Kristallfeldaufspaltung, der Hybridisierung und den Hundschen Regeln. Das Wechselspiel dieser drei Mechanismen muss bei der Beschreibung eines Systems berücksichtigt werden.

Im Falle eines freien Ions bzw. Atoms haben die Orbitale der $3d$ -Schale alle die gleiche Energie – die Energieniveaus sind entartet. Die d -Orbitale werden durch die Hauptquantenzahl $n = 3$ und die Drehimpulsquantenzahl $l = 2$ beschrieben. Sie ergeben sich aus den Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ mit der Magnetquantenzahl

$m = -2, -1, 0, +1, +2$. Die Winkelabhängigkeiten der fünf d -Funktionen ψ_m in Kugelkoordinaten θ und ϕ lauten:

$$\begin{aligned}\psi_{\pm 2} &\sim \sin^2 \theta e^{\pm i 2 \phi} \\ \psi_{\pm 1} &\sim \sin \theta \cos \theta e^{\pm i \phi} \\ \psi_0 &\sim (3 \cos^2 \theta - 1) .\end{aligned}\tag{3.1}$$

Linearkombinationen führen zu den üblicherweise verwendeten reellen Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned}d_{z^2} &\equiv \psi_0 \sim \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \\ d_{x^2-y^2} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+2} + \psi_{-2}) \sim \frac{x^2 - y^2}{r^2} \\ d_{xy} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+2} - \psi_{-2}) \sim \frac{xy}{r^2} \\ d_{zx} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} + \psi_{-1}) \sim \frac{zx}{r^2} \\ d_{yz} &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+1} - \psi_{-1}) \sim \frac{yz}{r^2}\end{aligned}\tag{3.2}$$

Über diese Wellenfunktionen lassen sich die d -Orbitale beschreiben. Sie sind für ein freies Atom bzw. Ion entartet. In einem Festkörper sind die Atome in einer Kristallstruktur eingebettet. Das Potential der Nachbarn reduziert die sphärische Symmetrie, so dass die energetische Entartung aufgehoben wird. Dies wird als Kristallfeldaufspaltung bezeichnet. Eine detaillierte Darstellung der Kristallfeldtheorie und ihrer Anwendung ist z.B. in Ref. [83, 84] zu finden. Im weiteren Verlauf wird auf die Kristallfeldaufspaltung der d -Orbitale in der B20-Struktur (C_3 -Symmetrie am Fe-Platz) näher eingegangen. Die notwendigen Informationen für eine endliche Gruppe werden in der Charaktertafel zusammengefasst. Sie enthält die irreduziblen Darstellung, für C_3 siehe Tabelle 3.1.

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	2	-1	-1

Tabelle 3.1: Charaktertafel der Symmetriegruppe C_3 .

Die Charaktere der Darstellung Γ_d , also der entsprechenden d -Funktionen lauten: $\chi(E) = 5$, $\chi(C_3) = -1$ und $\chi(C_3^2) = -1$. In der Darstellung Γ_d kommen unter Berücksichtigung der Charaktertafel von C_3 nur die beiden irreduziblen Darstellungen E und A vor:

$$\Gamma_d = 2E \oplus A .\tag{3.3}$$

Durch das Kristallfeld wird die 5-fache Entartung ($m = -2, -1, 0, +1, +2$) der d -Orbitale aufgehoben. Die elektronischen Zustände werden in je zwei Niveaus E und

ein Niveau A mit unterschiedlicher Energie aufgespalten, wobei jedes Niveau E 2-fach und das Niveau A 1-fach entartet ist. Aufgrund einer Einheitszelle mit vier Formeleinheiten Fe_4Si_4 können die Bänder in einem 8-8-4-Schema aufgespalten werden, und zwar in zwei 8-fach entartete (E) und ein 4-fach entartetes Niveau (A) pro Formeleinheit.

Innerhalb der Kristallfeldtheorie wird von einer reinen ionischen Beschreibung ausgegangen, wobei die Nachbarionen als Punktladungen betrachtet werden. Die Orbitale der d -Schale und andere Orbitale z. B. p -Orbitale des Nachbaratoms können hybridisieren. Es kommt zu einem Überlapp und einer Mischung der verschiedenen Orbitale, was zu einer weiteren Aufspaltung führen kann. In einer oktaedrischen Umgebung würden die d_{z^2} und die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale einen großen Überlapp mit p_x - und p_z -Orbitalen haben. Dies bewirkt eine starke Hybridisierung, die zum so genannten σ -Orbital führt und die d_{z^2} - sowie die $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale energetisch nach oben verschiebt. Die Hybridisierung beeinflusst die elektronische Struktur.

Bei der Besetzung der aufgespaltenen Energieniveaus eines freien Atoms oder Ions sind die Hundschen Regeln zu berücksichtigen:

1. Der Gesamtspin S besitzt den maximalen Wert, der durch das Pauli-Prinzip zugelassen ist.
2. Der Bahndrehimpuls L ist maximal, unter Berücksichtigung der ersten Hundschen Regel.
3. Die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl ist $J = |L - S|$ für weniger als halbgefüllte Schalen und $J = L + S$ für mehr als halbgefüllte Schalen. Bei halber Füllung gilt $J = S$.

Die erste und zweite Regel sind eine Folge des Pauli-Prinzips und der Coulomb-Abstoßung. Das Pauli-Prinzip verhindert, dass zwei Elektronen mit dem gleichen Spin am selben Ort sind. Elektronen mit parallelen Spins sind weiter voneinander entfernt als Elektronen mit entgegengesetzten Spins. Die Coulomb-Abstoßung verringert sich mit wachsendem Abstand der Elektronen. Die Gesamtenergie wird minimiert, es folgt die erste Hundsche Regel. Die zweite Hundsche Regel kann veranschaulicht werden durch die Vorstellung, dass die Elektronen sich einmal mit gleichem und einmal mit entgegengesetztem Drehimpuls bewegen. Bildlich gesehen begegnen sich die Elektronen mit entgegengesetztem Drehimpuls häufiger, wodurch die Coulomb-Energie erhöht wird. Gleicher Bahndrehimpuls, also maximaler Gesamtdrehimpuls, minimiert die Coulomb-Energie, es ergibt sich die zweite Hundsche Regel. Die dritte Hundsche Regel ergibt sich aus einer relativistischen Korrektur der Gesamtenergie infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Energie eines einzelnen Elektrons ist dann am niedrigsten, wenn der Spin antiparallel zum Bahndrehimpuls ausgerichtet ist.

Je nach Art des Systems treten die drei soeben beschriebenen Effekte jeweils unterschiedlich stark in den Vordergrund und beeinflussen einander. Die Stärke des Kristallfeldes hat einen entscheidenden Einfluss auf die Anwendung der Hundschen Regeln. Im

schwachen Kristallfeld ist die Spin-Bahn-Kopplung stärker als das Kristallfeld, z. B. für $4f$ -Elektronen in Seltenerd-Systemen. Das Kristallfeld kann nur die $(2J+1)$ -Entartung aufheben. Bei einem mittleren Kristallfeld, d. h. das Kristallfeld ist kleiner als die Austauschwechselwirkung aber größer als die Spin-Bahnkopplung, sind nur noch L und S gute Quantenzahlen, J nicht mehr, d. h. die dritte Hundsche Regel gilt nicht mehr. Für $3d$ -Systeme tritt dieser Fall ein. Bei einem sehr starken Kristallfeld ist die Austauschwechselwirkung in der gleichen Größenordnung. Die Kristallfeldenergie konkurriert mit der Paarungsenergie zweier Elektronen mit unterschiedlichem Spin im selben Orbital. Es kann sogar die erste Hundsche Regel aufgehoben werden, oft bei $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetallen, eher selten bei $3d$ -Übergangsmetallen. Es kann sich ein so genannter „low spin“-Zustand bilden. Welche Konfiguration tatsächlich verwirklicht wird, hängt von der relativen Größe der Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} und der Hundschen Kopplung J_H ab.

3.2 Der Metall-Isolator-Übergang

Eine erste Einordnung von Systemen bzgl. ihrer elektronischen Struktur kann über die elektrische Leitfähigkeit erfolgen. Neben den Charakteristika von metallischen und isolierenden Systemen bzw. deren Unterscheidung ist der Metall-Isolator-Übergang von Bedeutung. Für eine ausführliche Darstellung sei auf Ref. [85–87] verwiesen.

Ein Material ist isolierend, wenn die statische elektrische Leitfähigkeit σ für T gegen Null verschwindet:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sigma(T) = 0. \quad (3.4)$$

Wenn die Leitfähigkeit endlich bleibt, dann ist das System metallisch. Streng genommen ist die Unterscheidung zwischen Isolator und Metall nur bei $T = 0$ K sinnvoll, da bei $T > 0$ K thermische Anregungen aus den besetzten Bändern möglich sind. Die elektrische Leitfähigkeit beruht auf dem Transport von Ladung. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass im thermodynamischen Gleichgewicht kein Transport existiert, so dass die Leitfähigkeit keine Gleichgewichtseigenschaft ist. Das wechselwirkende Vielteilchensystem ist weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht. Als Einschränkung ist ein „schwaches“ äußeres Feld notwendig. Durch die Betrachtung des Feldes als kleine Störung können die Leitfähigkeitseigenschaften nahe dem thermischen Gleichgewicht bestimmt werden.

Isolatoren sind durch eine Lücke zu den angeregten Zuständen charakterisiert. Die Wellenfunktion der Anregung ist dabei räumlich über die gesamte Probe ausgedehnt. Bei der Anregung eines Elektrons in das Leitungsband bleibt ein Loch im Valenzband zurück. Diese Elektron-Loch-Anregung ist aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Loch nur schwer zu beschreiben. Über die Betrachtung von Ein-Elektronen-Anregungen kann die kollektive Propagation der Elektron-Loch-Anregung

vereinfacht werden. Als Kriterium für einen Isolator wird die Lücke einer einzelnen Ladungsanregung benutzt. Die Beschreibung einzelner Anregungen im Ein-Elektron-Spektrum ist möglich, wenn keine Korrelationen zwischen Löchern und Elektronen bestehen. Bei der Anregung einzelner Elektronen wird ein Elektron dem System hinzugefügt oder entfernt. Der Energieunterschied zwischen den Spektren mit N und $N \pm 1$ Elektronen ist entscheidend. Über den Vergleich der entsprechenden chemischen Potentiale lässt sich der Isolator charakterisieren. Für $T = 0$ K ist das chemische Potential definiert als das Minimum der Energie, die benötigt wird, dem Grundzustand mit N Elektronen (μ^+) bzw. dem Zustand mit $N - 1$ Elektronen (μ^-) ein Elektron zuzufügen:

$$\mu^+(\lambda) = E_0(N + 1, \lambda) - E_0(N, \lambda) \quad (3.5)$$

$$\mu^-(\lambda) = E_0(N, \lambda) - E_0(N - 1, \lambda). \quad (3.6)$$

λ enthält die Parameter wie Druck oder Elektronenkonzentration. Als Lücke zu den ladungstragenden Zuständen wird

$$\Delta(\lambda) = \mu^+(\lambda) - \mu^-(\lambda) \quad (3.7)$$

definiert. Es wird von einem Isolator gesprochen, wenn eine Lücke $\Delta(\lambda) > 0$ für ladungstragenden Ein-Elektronen-Anregungen existiert. Diese Lücke bestimmt die Energieskala, mit der zwischen „guten“ (Metall) und „schlechten“ Leitern (Isolator) unterschieden werden kann. Die Isolatoren können bei $T = 0$ K in zwei Klassen eingeteilt werden.

Die erste Kategorie besteht aus Isolatoren, bei denen die Anregungslücke durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem elektrostatischen Feld der Ionen verursacht wird. Dazu zählen z. B. Bloch-Wilson- oder Bandisolatoren (infolge der Elektron-Wechselwirkung mit dem periodischen Gitter), Peierls-Isolatoren (infolge der Elektron-Wechselwirkung mit Gitterdeformationen) und Anderson-Isolatoren (infolge der Anwesenheit von Unordnung wie z. B. Defekten). Die zweite Klasse ergibt sich aus kooperativen Vielteilchenphänomenen und enthält die Mott-Isolatoren. Eine eindeutige Zuweisung eines System in eine der Klassen ist oft nicht möglich, da in einem realen Material beide Wechselwirkungen (Elektron mit Ion bzw. Elektron-Elektron) auftreten. Eine der beiden Wechselwirkungen ist jedoch die treibende Kraft bei einem Phasenübergang, wird aber von der anderen beeinflusst, z. B. als Störung.

Bei der Bildung einer Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband während eines Metall-Isolator-Übergang sind zwei Szenarien zu unterscheiden, der Quantenphasenübergang und der thermodynamische Phasenübergang. Der thermodynamische Phasenübergang hat seine Ursache in der Balance zwischen Energie und Entropie. Bei endlicher Temperatur kommt es infolge von Symmetriebrechung zur Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung. Es bildet sich eine Lücke aus. Im Gegensatz zum Quantenphasenübergang ist die Lücke nicht robust, d.h. bei einer kritischen Temperatur verschwindet die Lücke, z. B. Peierls-Übergang, in dem sich eine Ladungsdichtewelle ausbildet.

Der Quantenphasenübergang ist durch die Konkurrenz zwischen kinetischer und potentieller Energie der Ladungsträger gekennzeichnet. Einerseits wollen sich die Elektronen über den ganzen Festkörper verteilen, um ihre kinetische Energie zu optimieren, andererseits ist eine Lokalisierung infolge der verschiedenen Wechselwirkungen günstiger, um die potentielle Energie zu minimieren. Der Grundzustand kann sowohl den itineranten als auch den lokalisierten Charakter stärker betonen. Diese Energiebalance kann durch äußere Parameter verschoben werden, z. B. durch Anlegen von Druck, was einen Metall-Isolator-Übergang bewirkt. Eine Symmetriebrechung ist nicht notwendig, wie z. B. bei einem druckgetriebenen Metall-Bandisolator-Übergang. Das Konzept des Quantenphasenübergangs ist nur für $T = 0$ K gültig. Eine eindeutige Zuordnung von einem experimentell auftretenden Metall-Isolator-Übergang ist oft nicht möglich, da der Übergang Signaturen von beiden Szenarien enthält.

3.3 Das Stoner-Modell

Der Bandferromagnetismus ist über das Modell von Stoner und Wohlfarth erklärbar, siehe z.B. Ref. [88]. Durch die Annahme von renormierten Ein-Elektronenniveaus infolge der Korrelationen unter den Elektronen mit gleicher Spinrichtung ist eine Veranschaulichung möglich. Die parallele Spinausrichtung wird durch Austauscheffekte im Elektronengas bevorzugt, es erfolgt eine Umverteilung der Spin- \uparrow -Elektronen in Spin- \downarrow -Zustände. Dabei werden $\delta N = \frac{1}{2}D(E_F)\delta E$ Elektronen um die Energie δE verschoben, was zu einer Erhöhung der kinetischen Energie des Elektronensystems führt:

$$\Delta E_{kin} = \delta N \delta E = \frac{1}{2}D(E_F)(\delta E)^2. \quad (3.8)$$

$D(E_F)$ ist dabei die Zustandsdichte an der Fermi-Energie des unmagnetischen Systems. Die spinabhängige Elektronendichte ρ verändert sich entsprechend:

$$\rho_{\uparrow,\downarrow} = \frac{1}{2}[\rho \pm D(E_F)\delta E]. \quad (3.9)$$

Die Magnetisierung M ergibt sich dann aus der Differenz dieser Dichten,

$$M = \frac{1}{2}g_s\mu_B(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}) = \mu_B D(E_F)\delta E, \quad (3.10)$$

mit dem g -Faktor $g_s \simeq 2$. Die Magnetisierung kommt durch ein „inneres Molekularfeld“ $B_A = \mu_B\gamma M_A$ zustande, wobei γ die Molekularfeldkonstante ist. Das Molekularfeld kann als gemittelttes Feld verstanden werden, das von allen Elektronen erzeugt wird und auf ein Elektron wirkt. Die Änderung der potentiellen Energie folgt aus $dF = -MdB = -\mu_0\gamma M dM$. Mit Gl.(3.10) ergibt sich:

$$\Delta E_{pot} = -\mu_0 \gamma \int_0^M M' dM' = -\frac{1}{2} \mu_0 \gamma M^2 = -\frac{1}{2} \underbrace{\mu_0 \mu_B^2 \gamma}_I [D(E_F) \delta E]^2. \quad (3.11)$$

Als Maß für die Stärke des Molekularfeldes wird der Stoner-Parameter I eingeführt. I ist die charakteristische Energie, die aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung im Elektronengas für jedes Elektronenpaar mit entgegengesetzter Spin-Richtung benötigt wird. Bei der Erfüllung der Stoner-Bedingung $ID(E_F) > 1$ kommt es zu einer Erniedrigung

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} = \frac{1}{2} D(E_F) (\delta E)^2 [1 - ID(E_F)] \quad (3.12)$$

der Gesamtenergie. Für die Elektronen ist es vorteilhafter, die Spins parallel auszurichten, da die damit verbundene Erhöhung der kinetischen Energie durch Absenkung der potentiellen Energie überkompensiert wird. Im Stoner-Modell tritt für jede Spinrichtung eine \mathbf{k} -unabhängige Verschiebung auf.

Kapitel 4

Das Vielteilchenproblem

Das Lösen unterschiedlichster Vielteilchenprobleme ist sowohl in der Quantenchemie als auch in der Festkörperphysik von großem Interesse. Es gibt verschiedene Methoden und Techniken, die in beiden Gebieten ihre Anwendung bzw. Legimitation finden. Ein Überblick ist z.B. in Ref. [89] zu finden. Der Ausgangspunkt für die Betrachtung vieler Probleme ist die zeitunabhängige, nicht-relativistische Schrödinger-Gleichung:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (4.1)$$

Das Ziel ist die Bestimmung der Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ für ein System aus Atomkernen mit den Positionen \mathbf{r}_A und Elektronen mit den Koordinaten \mathbf{r}_i . Der Hamilton-Operator \mathcal{H} beschreibt die Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Er setzt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen und der Atomkerne sowie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen zusammen:

$$\mathcal{H} = -\sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A,B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|} - \sum_{i,A} \frac{e^2 Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.2)$$

Die Summe über A berücksichtigt alle Atomkerne, während die Summe über i alle Elektronen einschließt. m_e bzw. M_A sind die Massen der Elektronen bzw. der Atomkerne. Der Nabla-Operator $\nabla_{i/A}$ wird entsprechend den Koordinaten der Elektronen bzw. der Atomkerne ausgeführt. Die Elektronen tragen die Elementarladung e und die Ladung eines Kernes der Ordnungszahl Z_A ist dementsprechend $-Z_A e$. Das Plancksche Wirkungsquantum wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf $\hbar = 1$ gesetzt.

Die Born-Oppenheimer-Näherung liefert eine wesentliche Vereinfachung des Hamilton-Operators Gl.(4.2), ohne entscheidende physikalische Eigenschaften auszuschließen. Die Bewegung der Elektronen wird dabei in einer Umgebung von unbeweglichen Atomkernen betrachtet. Aufgrund der viel schwereren Kerne ist dies eine legitime Annahme und der zweite Term in Gl.(4.2) kann somit vernachlässigt werden. Der dritte Term, die Wechselwirkung der ruhenden Kerne, liefert dann einen konstanten Energiebeitrag und kann ebenfalls vernachlässigt werden. Die Born-Oppenheimer-Näherung ergibt den

elektronischen Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{e^2 Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.3)$$

Trotz dieser Vereinfachung ist eine exakte Berechnung für komplexe Systeme nicht möglich. Eine näherungsweise Bestimmung der Lösung des elektronischen Hamilton-Operators Gl.(4.3) ist für die Festkörperphysik und die Quantenchemie von essentieller Bedeutung.

Die drastische Vereinfachung von unabhängigen Elektronen führt zu einer wesentlichen Erleichterung bei der Lösung des Problems und ist im HF-Verfahren [90] berücksichtigt. Dieses ermöglicht nicht nur Einsicht in die Vielteilchenphysik, sondern ist häufig auch der Startpunkt für weiterführende Interpretationen. Das Hartree-Fock-Verfahren (HF-Verfahren) wird in Abschnitt 4.1 erklärt. Eine andere Möglichkeit zur Lösung des Vielteilchenproblems, die Dichtefunktionaltheorie, wird in Abschnitt 4.2 beschrieben. Darauf folgt ein Überblick zur technischen Realisierung der *Ab-initio*-Verfahren in Crystal03. Der abschließende Abschnitt 4.4 befasst sich mit dem qualitativen Vergleich der einzelnen Methoden.

4.1 Die Hartree-Fock-Näherung

Die einfachste antisymmetrische Wellenfunktion zur Beschreibung eines wechselwirkenden N-Elektronen-Systems ist eine Slater-Determinante:

$$|\Psi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.4)$$

Die Spinorbitale χ_i setzen sich aus einem Ortsanteil $\psi_i(\mathbf{r})$ und einer orthonormalen Spinfunktion $\alpha(\omega)$ bzw. $\beta(\omega)$ für Spin- \uparrow bzw. Spin- \downarrow zusammen. Die Variable $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$ indiziert die Ortskoordinate \mathbf{r} und die unspezifische Spinkoordinate ω . Die Bestimmung einer genäherten Grundzustandswellenfunktion in Form einer Slater-Determinante, die dem elektronischen Hamilton-Operator genügt, erfolgt über das Variationsprinzip. Die Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ minimiert die Grundzustandsenergie:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (4.5)$$

Bei der Variation der Spinorbitale χ_i müssen die Spinorbitale orthonormal bleiben, d.h. es muss die Bedingung $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ erfüllt sein. Mit Hilfe von Lagrange-Multiplikatoren kann diese Bedingung berücksichtigt werden und es ergibt sich die HF-Gleichung. Eine ausführliche Herleitung ist in der Standardliteratur wie z.B. in Ref. [90] zu finden. Die HF-Gleichung lautet dann:

$$f(1)\chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1). \quad (4.6)$$

Der Fock-Operator $f(1)$ ist ein effektiver Ein-Teilchen-Operator. Er wirkt auf ein beliebiges Elektron, das hier als Elektron Nummer 1 bezeichnet wird und dem die entsprechenden Orts- und Spinkoordinaten zugeordnet werden. Der Fock-Operator ergibt sich als:

$$f(1) = h(1) + \sum_{b \neq a} [J_b(1) - K_b(1)]. \quad (4.7)$$

Der Term $h(1)$ enthält die kinetische Energie und das Potential für die Wechselwirkung des Elektrons mit den Atomkernen: $h(1) = -\frac{1}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{e^2 Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A|}$. Der Summationsterm aus Gl.(4.7) setzt sich zusammen aus dem lokalen Coulomb-Potential J_b , welches die Wechselwirkung der Elektronen mit der Ladungsverteilung aller Elektronen beschreibt,

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left(\int \frac{\chi_b^*(2)\chi_b(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2 \right) \chi_a(1), \quad (4.8)$$

und dem nicht lokalen Austausch in Form des Austausch-Operators:

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left(\int \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2 \right) \chi_b(1). \quad (4.9)$$

Diese beiden Beträge können als das gemittelte Feld betrachtet werden, das auf jedes einzelne Elektron wirkt. Das Lösen des Vielteilchenproblems wird mit der HF-Näherung auf ein Einteilchen-Problem reduziert, in dem über die Elektron-Elektron-Wechselwirkung gemittelt wird. Somit sind die HF-Gleichungen nicht linear und müssen selbstkonsistent gelöst werden. Dabei wird mit einem Startwert für die Spinorbitale begonnen, dann das gemittelte Feld berechnet und die HF-Gleichung Gl.(4.6) für einen neuen Satz von Spinorbitalen gelöst. Mit diesen wird wieder der Fock-Operator mit dem gemittelten Feld konstruiert und erneut Gl.(4.6) gelöst. Die Prozedur wird solange fortgesetzt, bis sich der Fock-Operator nicht mehr ändert und immer den gleichen Satz an Spinorbitalen produziert.

Zur numerischen Lösung muss eine endliche Basis eingeführt werden. Je nach Ansatz unterscheidet man zunächst in der Wahl der Spinorbitale bzw. des Ortsanteils zwischen „beschränkt“ und „unbeschränkt“. Als „beschränkt“ wird ein Ansatz bezeichnet, bei dem die Spinorbitale für α - und β -Spins den gleichen Ortsanteil haben. Im „unbeschränkten“ Ansatz haben sie unterschiedliche Ortsanteile, siehe Abb. 4.1.

Beschränktes Hartree-Fock-Verfahren

Für Rechnungen ohne Spinpolarisation kommt das Beschränkte HF-Verfahren zum Einsatz. In diesem Fall werden nur geschlossene Schalen berücksichtigt. Das bedeutet, dass nur eine gerade Anzahl N von Elektronen möglich ist und somit $N/2$ Ortsorbitale doppelt besetzt sind. Durch diese Einschränkung ergibt sich ein unmagnetischer Grundzustand. Der Ansatz für die Spinorbitale $\chi_i(\mathbf{x})$ lautet:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad \text{mit } i = 1 \cdots N \text{ und } j = 1 \cdots N/2. \quad (4.10)$$

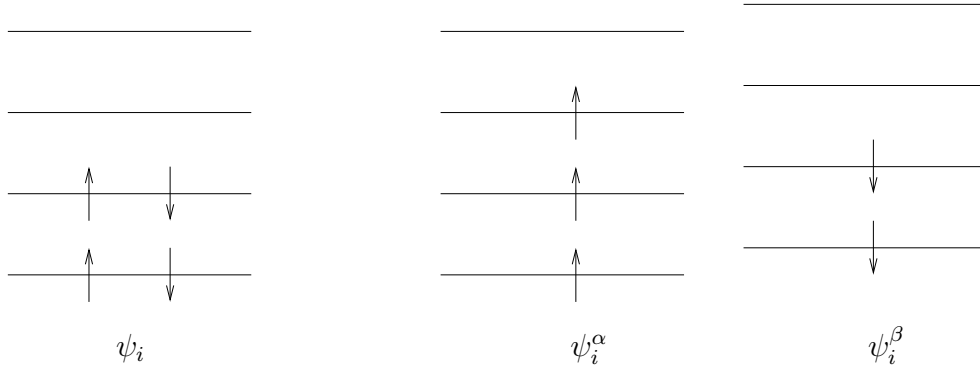


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der beiden verwendeten Ansätze bei der HF-Näherung. Die linke Seite stellt die „beschränkte“ Variante für abgeschlossene Schalen dar und die rechte Seite die „unbeschränkte“ Variante für teilweise gefüllte Schalen. Es sind die Energieniveaus mit dem entsprechenden Ortsanteil ψ_i dargestellt.

Nach Ausintegration der Spinvariablen ω verändert sich die HF-Gleichung zu:

$$f(1)\psi_j(1) = \epsilon_j\psi_j(1). \quad (4.11)$$

Die HF-Gleichung hängt nur von der Ortsvariablen ab, wobei der Fock-Operator auch leicht modifiziert wird:

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} [2J_a(1) - K_a(1)]. \quad (4.12)$$

Um die selbstkonsistente Gleichung numerisch zu lösen, muss zunächst eine endliche Basis ϕ_μ eingeführt werden. Die Entwicklung von ψ_i lautet:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu. \quad (4.13)$$

Das Problem zur Lösung der HF-Gleichung reduziert sich mit diesem Ansatz auf die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$. Es ergibt sich eine Matrix-Gleichung, die Roothan-Gleichungen:

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad (4.14)$$

wobei \mathbf{S} der Überlapp-Matrix entspricht mit

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)d\mathbf{r}_1 \quad (4.15)$$

und \mathbf{F} der Fock-Matrix mit

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* f(1)\phi_\nu(1)d\mathbf{r}_1. \quad (4.16)$$

Die Matrix $\boldsymbol{\epsilon}$ ist für kanonischen Orbitale eine Diagonalmatrix, die die Orbital-Energien ϵ_i enthält. Die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} setzt sich aus den Koeffizienten $c_{\mu i}$ der Gl.(4.13) zusammen.

Unbeschränktes Hartree-Fock-Verfahren

Das Beschränkte HF-Verfahren für abgeschlossene Schalen kann auf ein Unbeschränktes verallgemeinert werden, so dass auch Systeme mit nicht abgeschlossenen Schalen beschrieben werden können. Es existieren also ungepaarte Elektronen, die analog zu Gl.(4.10) durch die Spinorbitale

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad \text{mit } i = 1 \cdots N \text{ und } j = 1 \cdots N/2 \quad (4.17)$$

dargestellt werden. Mit diesen Spinorbitalen und einer Integration der Spinvariablen der generellen HF-Gleichung Gl.(4.6) ergibt für die α -Spins:

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \epsilon_j^\alpha \psi_j^\alpha(1). \quad (4.18)$$

Aus Symmetriegründen ist das Ergebnis für β -Spins analog. Die ϵ_j sind dabei als die Energie der Spinorbitale χ_i zu interpretieren und sind aufgrund der unterschiedlichen Raumanteile für α - und β -Spins voneinander verschieden. Der Fock-Operator

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \quad (4.19)$$

enthält die Coulomb- und die Austauschwechselwirkung mit allen anderen Elektronen mit Spin α und einen Coulomb-Anteil für die β -Elektronen. Die Entwicklung der Ortsanteile

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad \text{und} \quad \psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad (4.20)$$

ergeben die Unbeschränkten Verallgemeinerungen der Roothan-Gleichungen Gl.(4.14), die Pople-Nesbet-Gleichungen:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\epsilon}^\alpha \quad (4.21)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\epsilon}^\beta. \quad (4.22)$$

Diese können auf ähnliche Weise gelöst werden wie die Roothan-Gleichungen, mit dem Unterschied, dass die zwei Eigenwertprobleme simultan gelöst werden müssen, da sowohl \mathbf{F}^α als auch \mathbf{F}^β von \mathbf{C}^α und von \mathbf{C}^β abhängen.

4.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Ein anderes *Ab-initio*-Verfahren zur Lösung des Vielteilchenproblems basiert auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), siehe z.B. Ref. [91, 92]. Die Grundzustandseigenschaften, wie z. B. die totale Energie und die magnetischen Momente werden über die Elektronendichte bzw. die Spindichte ausgedrückt. Grundlage der DFT sind die Hohenberg-Kohn-Theoreme [93].

In ihrer ursprünglichen Form gelten sie auf den nicht entarteten Grundzustand mit einer Zweiteilchen-Wechselwirkung und einem lokalen Potential. Später wurden sie für den entarteten Grundzustand verallgemeinert. Die zentrale Rolle in den Hohenberg-Kohn-Theoremen spielt die Elektronendichte ρ . Die beiden Theoreme lauten:

1. Der Erwartungswert jeder Observablen ist im quantenmechanischen Grundzustand ein eindeutiges Funktional der exakten Elektronendichte ρ_0 des Grundzustands. Somit ist auch die Grundzustandsenergie ein Funktional von ρ .
2. $E_0 = E[\rho_0] < E[\rho_t]$, d.h. die Grundzustandsdichte ρ_0 minimiert das Funktional der Grundzustandsenergie. Jede beliebige andere Elektronendichte ρ_t ergibt eine höhere Energie als die Grundzustandsenergie E_0 .

Das 2. Theorem folgt aus dem Variationsprinzip für die Energie und kann durch einen Widerspruchsbeweis bewiesen werden, siehe z.B. [89]. Eine wichtige Observable ist die Grundzustandsenergie mit dem Energiefunktional

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{V} + \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (4.23)$$

wobei \hat{V} ein externes Potential beschreibt ¹. Die kinetische Energie \hat{T} und das Wechselwirkungspotential \hat{W} werden in dem Funktional $F[\rho] = T[\rho] + W[\rho]$ zusammengefasst. Als externes Potential wird meist die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen betrachtet. Zu jeder Dichte im Grundzustand gibt es genau ein äußeres Potential, welches diese Dichte erzeugt. $F[\rho]$ ist ein universelles, aber unbekanntes Funktional. Es hängt nicht vom externen Potential ab und ist somit identisch für jedes System (ob Zuckerwürfel oder Galaxie). Falls das Wechselwirkungsfunktional $W[\rho]$ und das Funktional der kinetischen Energie $T[\rho]$ exakt bekannt wären, könnte $F[\rho]$ und somit $E[\rho]$ berechnet werden. Bis zu diesem Punkt ist die DFT eine exakte Beschreibung des Vielteilchenproblems. Streng genommen ist die DFT nur für die Grundzustandsenergie bewiesen, aber sie wird auch für andere Berechnungen verwendet. Dabei ist sie auch erfolgreich und liefert sehr gute Näherungen. So ist z.B. die Bestimmung der Anregungen über die zeitabhängige DFT möglich [94,95]. Das exakte Funktional $F[\rho]$ ist jedoch unbekannt. Es besteht die Schwierigkeit, geeignete Funktionale für $W[\rho]$ und $T[\rho]$ zu finden. Um eine Anwendung zu ermöglichen, sind Approximationen nötig.

Die Kohn-Sham-Näherung

Ein Ansatz zur Lösung stammt von Kohn und Sham und führt zu den Kohn-Sham-Gleichungen [96]. Das Vielteilchenproblem wird auf ein effektives Einteilchenproblem

¹z.B. ein lokales $\hat{V} = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i)$ mit $V(\mathbf{r}_i) = \int V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)d\mathbf{r}$. Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ist der Erwartungswert des Dichteoperators. Wenn Spinzustände nicht explizit berücksichtigt werden, ergibt sich $\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle$ und es folgt $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

reduziert. Das universelle Funktional $F[\rho]$ wird durch

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_0[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4.24)$$

beschrieben. Der erste Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung $V_{ee}[\rho]$ der Elektronen. Der zweite Term $T_0[\rho]$ ist die kinetische Energie eines fiktiven Referenzsystems von nicht wechselwirkenden Elektronen. Die Austausch-Korrelationsenergie $E_{XC}[\rho]$ enthält den gesamten restlichen Wechselwirkungsanteil, d.h. der Fehler durch die unvollständige Beschreibung der kinetischen Energie wird $E_{XC}[\rho]$ zugeschlagen.

Die Austausch-Korrelationsenergie kann als die elektrostatische Wechselwirkung zwischen jedem Elektron und dem Austausch-Korrelationsloch, welches das Elektron umgibt, betrachtet werden. Das Loch wird durch folgende Effekte erzeugt: (1) das Pauli-Prinzip, wodurch zwei Elektronen mit gleichem Spin nicht am selben Ort sein können und (2) die Coulomb-Wechselwirkung, welche eine Abstoßung der Elektronen zur Folge hat. Der Punkt (1) ist verantwortlich für die Austausch-Energie und (2) für die Korrelationsenergie. Sowohl der Austausch als auch die Korrelation führen zu sich meidenden Elektronen, wodurch das Bild des Austausch-Korrelationsloches begründet wird. Das Loch beschreibt die reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines zweiten Elektrons in der Umgebung eines vorgegebenen Referenzelektrons. Der Austauschanteil beschreibt den Effekt der Energieabsenkung durch die Antisymmetrisierung, z. B. die Tendenz der Elektronen mit gleichem Spin, einander zu meiden. Es ergibt sich das Austauschloch. Der Korrelationsanteil beinhaltet die Energieabsenkung infolge von Quantenfluktuationen. Die Elektronen mit unterschiedlichem Spin stimmen ihre Bewegung ab, um ihre Coulomb-Energie zu minimieren. Das Korrelationsloch ergibt sich.

Die Berechnung der Grundzustandsdichte erfolgt über die Bestimmung des Minimums des Energiefunktional. Unter der Bedingung konstanter Elektronenzahl, also $\int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$, muss die erste Variation von $E[\rho]$ verschwinden. Mit $F[\rho]$ aus Gl.(4.24) und $\delta E = E[\rho_0 + \delta\rho] - E[\rho_0] = 0$ folgt:

$$\underbrace{\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left(V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \underbrace{\frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})}}_{V_{XC}(\mathbf{r})} + \frac{\partial T_0[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}}_{V_{\text{eff}}} = 0. \quad (4.25)$$

Die ersten drei Terme können als effektives Einteilchenpotential V_{eff} interpretiert werden. Die Gleichung mit dem effektiven Einteilchenpotential werden Kohn-Sham-Gleichungen genannt:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^{KS} = \epsilon_i \psi_i^{KS}. \quad (4.26)$$

Aufgrund der Nicht-Linearität der Gleichungen müssen sie iterativ gelöst werden. Das praktische Lösen dieser selbstkonsistenten Gleichungen erfolgt nach dem gleichen Schema wie beim HF-Verfahren. Über die Pseudo-Orbitale ψ_i^{KS} kann nicht die wirkliche

totale Wellenfunktion berechnet werden. Aber die Berechnung der Grundzustandsdichte

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i^{KS}|^2 \quad (4.27)$$

ist möglich. Hier wurde der Fall von unpolarisierten vollständigen Schalen betrachtet. Für den spinpolarisierten Fall werden die Rechnungen analog für α - und β -Elektronen durchgeführt.

Mit dem Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen Gl.(4.26), einer vergleichsweise trivialen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung, kann die Grundzustandsdichte und auch die Grundzustandsenergie über

$$E[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] + T_0[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (4.28)$$

bestimmt werden. Die Grundzustandsdichte minimiert das Energiefunktional. Aus der Kohn-Sham-Gleichung Gl.(4.26) folgt

$$2 \sum_{i=3}^{N/2} \epsilon_i = T_0[\rho] + \int V_{\text{eff}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4.29)$$

und es ergibt sich schließlich das Energiefunktional in der Kohn-Sham-Näherung:

$$E[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int V_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho]. \quad (4.30)$$

Dabei sind $E_{XC}[\rho]$ und somit auch $V_{XC}(\mathbf{r})$ unbekannt. Falls die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} und deren Ableitung V_{XC} bestimmt werden können, ist die Berechnung der Grundzustandsenergie möglich.

Für das homogene Elektronengas kann E_{XC} bestimmt werden. Der entscheidende Punkt ist die konstante Elektronendichte, die beim homogenen Elektronengas per definitionem gegeben ist und nicht vom externen Potential abhängt. Für eine Anwendung auf andere Systeme müssen für das Austausch-Korrelationsfunktional Näherungen benutzt werden.

Die lokale Dichtenäherung

Eine einfache Näherung ist die lokale Dichtenäherung (LDA - „local density approximation“). Es handelt sich dabei um eine lokale Näherung von E_{XC} durch die Austausch-Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases mit gleicher Dichte:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.31)$$

Dabei entspricht $\epsilon_{XC}^{\text{hom}}$ der Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron eines homogenen Elektronengases. Das Austausch-Korrelationspotential

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial(\epsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}))}{\partial\rho(\mathbf{r})} \quad (4.32)$$

ist nur abhängig von der lokalen Dichte, es treten keine Gradienten von ρ auf. Die Schrödinger-Gleichung Gl.(4.26) ist nun einfacher zu lösen, da V_{eff} nur von ρ abhängt. Der Austauschanteil in der LDA lässt sich leicht berechnen. Schwierigkeiten bereitet die Berechnung des Korrelationsanteils. Dieser kann aber durch präzise Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen [97] approximiert werden. Näherungen für das Korrelationsfunktional in der lokalen Dichtenäherung nutzen die gewonnenen Daten zur Parametrisierung. Die detaillierte Form ist in Anhang A.1 zusammengefasst.

Gradientenkorrekturen

Die LDA berücksichtigt nur die lokale Dichte, d.h. nur die Dichte am Punkt \mathbf{r} . Zur Beschreibung eines realen inhomogenen Systems sollten aber auch räumliche Änderungen der Dichte berücksichtigt werden. Ein weit verbreiteter Ansatz erfolgt durch die Näherung mit Gradientenkorrekturen (GGA - „generalized gradient approximation“). Die Austausch-Korrelationsenergie $E_{XC} = E_X + E_C$ in den Kohn-Sham-Gleichungen wird durch

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) d\mathbf{r} \quad (4.33)$$

genähert. f ist eine parametrisierte analytische Funktion, die nicht nur von der Dichte, sondern auch von deren Ableitungen abhängt, wodurch Inhomogenitäten stärker berücksichtigt werden. Für die Konstruktion einer GGA gibt es verschiedene Ansätze: nicht empirisch, semi-empirisch oder die Anpassung von Parametern. Das PW91-Funktional von Perdew und Wang [98,99] beruht auf einer analytischen Näherung von *Ab-initio*-Rechnungen mit exakten quantenmechanischen Relationen. Dieses GGA-Funktional beinhaltet keine freien Parameter, die über experimentelle Daten genähert werden müssten. Die Konstruktion des Funktionalen startet von einer Gradientenerweiterung in der 2. Ordnung für das Austausch-Korrelationsloch. Es werden dabei sich langsam ändernde Dichten vorausgesetzt. Die langreichweitigen Terme werden vernachlässigt, um den Summenregeln zu genügen.

Zur Veranschaulichung der Nicht-Lokalität der GGA wird der „Enhancement“-Faktor F_{XC} bezüglich der Austauschenergie pro Elektron des homogenen Elektronengases ϵ_X^{hom} eingeführt,

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_X^{\text{hom}}(\rho) F_{XC}[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r}. \quad (4.34)$$

Zum Vergleich von GGA-Funktionalen untereinander wird gewöhnlich F_{XC} in Abhängigkeit des Wigner-Seitz-Radius r_S und eines reduzierten dimensionslosen Dichtegradienten s aufgetragen. Über F_{XC} kann der Effekt der Korrelation (durch seine

r_S -Abhängigkeit), der Inhomogenität und der Nicht-Lokalität analysiert werden, siehe Abschnitt 4.4. Die Definition von r_S , s und die explizite Form der Funktionale ist dem Anhang A.1 zu entnehmen.

Hybrid-Funktionale

Eine weitere Klasse von Funktionalen für E_{XC} sind die Hybrid-Funktionale. Die Hybrid-Funktionale [100] kombinieren den exakten (HF-) Austausch E_X^{HF} mit einem GGA-Austausch E_X^{GGA} und einer GGA-Korrelation E_C^{GGA} :

$$E_{XC}^{hybrid} = \alpha E_X^{HF} + (1 - \alpha) E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (4.35)$$

Der Koeffizient α bestimmt das Mischungsverhältnis von exaktem Austausch und GGA-Austausch. Dieser Vorfaktor kann nicht *ab initio* hergeleitet werden, sondern wird entweder semi-empirisch angepasst oder theoretisch berechnet [101, 102]. Für den Fall der Moleküle beträgt $\alpha \approx 1/4$. Der Koeffizient α kann nicht den Wert Eins annehmen, da der exakte vollständige HF-Austausch mit der GGA-Korrelation nicht kompatibel ist. Der Ansatz der Hybrid-Funktionale liegt in dem adiabatischen Verbindungsintegral² des Austausch-Korrelationsfunktionals begründet [104].

Zum besseren Verständnis der Hybrid-Funktionale wird die vorhergehende Gleichung umgeschrieben:

$$E_{XC}^{hybrid} = E_X^{HF} + (1 - \alpha)(E_X^{GGA} - E_X^{HF}) + E_C^{GGA}. \quad (4.38)$$

In dieser Form lässt sich die Korrelationsenergie als eine Summe aus zwei Teilen interpretieren, bestehend aus einer statischen Korrelationsenergie $(1 - \alpha)(E_X^{GGA} - E_X^{HF})$ und einer dynamischen Korrelationsenergie E_C^{GGA} . Die dynamischen Korrelationen resultieren aus der Tendenz der Elektronen, sich gegenseitig nicht zu nahe zu kommen, während sich die statischen Korrelationen aus der Tendenz der Elektronen ergeben, an unterschiedlichen Atomplätzen zu sitzen. Im Grenzfall hoher Dichten muss dieses Modell für die statischen Korrelationen versagen.

Eines der bekanntesten Hybrid-Funktionale ist das B3LYP-Funktional [105], welches eine Verallgemeinerung des B3P86-Funktionals von Becke [104] ist. Der Name

²Das Verbindungsintegral für die Austausch-Korrelationsenergie

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{XC,\lambda} d\lambda \quad (4.36)$$

mit

$$E_{XC,\lambda} = \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4.37)$$

verbindet das nicht wechselwirkende Kohn-Sham-Referenzsystem ($\lambda = 0$ bzw. $\Psi_{\lambda=0}$ sind die Kohn-Sham-Wellenfunktionen) mit dem vollen wechselwirkenden realen System ($\lambda = 1$) durch ein Kontinuum von teilweise wechselwirkenden Systemen mit gleicher Dichte [103].

„B3LYP“ ergibt sich aus der Verwendung der Funktionale von Becke (B3) und dem GGA-Anteil von Lee, Yang und Parr (LYP) [106]. Die Anpassung der Austausch-Korrelationsenergie über das B3LYP-Funktional lautet:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - A)(E_X^{LDA} + BE_X^{B88}) + AE_X^{HF} + (1 - C)E_C^{VWN} + CE_C^{LYP} \quad (4.39)$$

mit den Koeffizienten $A = 0.2$, $B = 0.9$ und $C = 0.81$. Die Verwendung der Hybrid-Funktionale in der Festkörperphysik ist nicht so weit verbreitet, da die Berechnung des exakten Austausches mit einem Basisansatz aus ebenen Wellen schwierig ist. Das Nutzen eines Basisatzes auf Grundlage von Gauß-Orbitalen, wie es im Crystal-Code implementiert ist, ermöglicht jedoch eine Anwendung der Hybrid-Funktionale für ausgedehnte Kristalle. Das B3LYP-Funktional ist ein guter Kompromiss zwischen einer hohen Genauigkeit bei der Berechnung von Molekülen bzw. Festkörpern sowie einer direkten Verbindung zu physikalischen Prinzipien.

4.3 Implementierung der *Ab-initio*-Verfahren – Crystal03

Das Programm Crystal03 ist in der Lage, *Ab-initio*-Berechnungen durchzuführen. Über diese Berechnungen können Aussagen über experimentell zugängliche Merkmale wie z.B. Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit oder optische Eigenschaften getroffen werden. Dazu werden die elektronischen Eigenschaften mit Hilfe des HF-Verfahrens, der Dichtefunktionale und verschiedener Hybrid-Approximationen berechnet. Das Programm kann mit 230 Raumgruppen, 80 Gruppen für 2D-Systeme, 99 für 1D-Systeme und 45 Punktgruppen umgehen. Eine Anwendung des Codes ist auf Systeme ohne Periodizität (Moleküle) sowie Systeme mit Periodizität in zwei Raumrichtungen (Oberflächen) und in drei Raumrichtungen (Festkörper) möglich. Im Gegensatz zu anderen kommerziellen Codes (Vasp [107], Wien2k [108]) benutzt der Crystal-Code als Basisansatz Gauß-Funktionen. Das Programm findet sowohl in den Bereichen der Festkörperphysik als auch in der Chemie Anwendung und kann in vielen Bereichen überzeugen, wie z.B. Stabilität von Mineralien, Oberflächenchemie, Oxidation und Defekten in Ionenmaterialien, siehe [109, 110]. Vorherige Versionen des Codes erschienen 1988 (Crystal88), 1992 (Crystal92), 1996 (Crystal95) und 1998 (Crystal98). Die aktuelle Version wurde 2003 als Crystal03 freigegeben. Es werden Linux-, IBM-, DEC-Alpha- und SGI-Origin-Plattformen unterstützt.

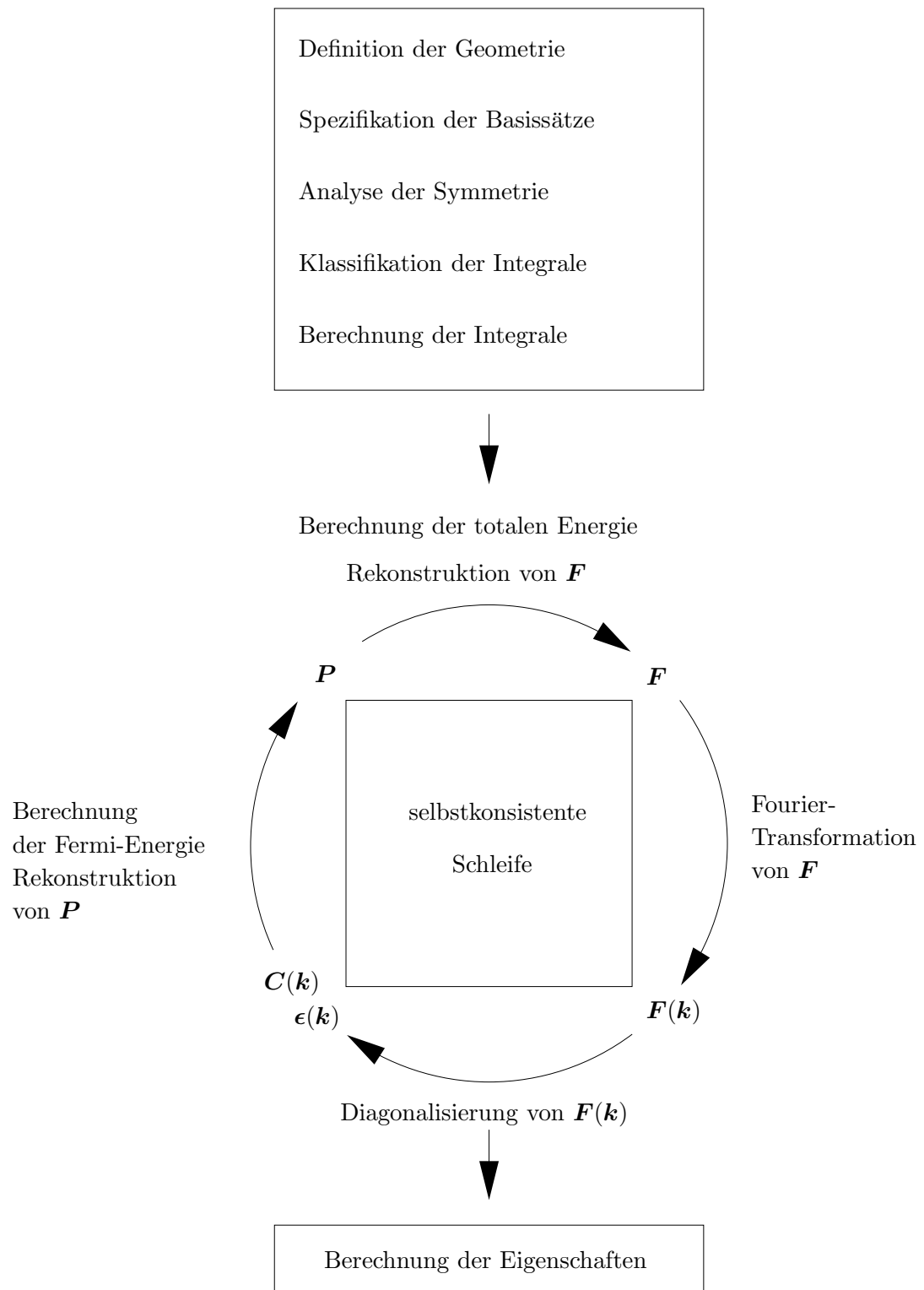


Abb. 4.2: Schematischer Ablauf der Implementierung der *Ab-initio*-Verfahren im Crystal-Code. \mathbf{F} ist die Fock-Matrix, \mathbf{P} ist die Dichtematrix, \mathbf{C} ist die Koeffizientenmatrix und ϵ enthält die Eigenwerte. Die Matrizen sind in Kapitel 4 und in Abschnitt 5.1.2 beschrieben.

Das Programm besteht aus einer statischen Binärdatei, die mit einer INPUT-Datei als Option gestartet wird. Diese INPUT-Datei enthält alle Information zur Geometrie und zu den Basissätzen des Materials sowie alle Parameter für die Berechnung. Die entsprechenden Basissätze müssen für das jeweilige Material ermittelt und optimiert werden. Neben der Beschreibung der grundlegenden Eigenschaften des Materials bestimmt die INPUT-Datei die Art der Rechnung. Durch die unterschiedlichen Schlüsselwörter ist eine enorme Vielfalt von Steuerungsmöglichkeiten und Beeinflussungen gegeben. Aufgrund der Komplexität der Möglichkeiten sind die jeweiligen Parameter gegeneinander abzuwägen und mögliche Beeinflussungen zu berücksichtigen. Eine sinnvolle Einstellung ergibt sich durch diverse Tests und Abschätzungen der Konsequenzen für die numerischen Ergebnisse. Neben dem theoretischen Hintergrundwissen sind Erfahrungen in den praktischen Auswirkungen der einzelnen Werte von Parametern von Bedeutung. Die entsprechenden Optionen und Parameter sind ausführlich im Handbuch [32] erklärt. Ebenso existiert ein gutes Online-Tutorium, das dem Anfänger eine Einführung in die Möglichkeiten des Programms gibt.

Ein schematischer Ablauf der *Ab-initio*-Rechnungen mit dem Crystal-Code ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Berechnung der Symmetrieminformationen wird nach der Definition der Geometrie und der Basissätze durchgeführt. Die Berechnung der Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale erfolgt nach der Klassifikation und Selektion der Coulomb- und Austauschintegrale. Danach beginnen die selbstkonsistenten Rechnungen. Die Rechnungen werden solange wiederholt, bis die geforderte Genauigkeit erreicht wurde. Zunächst wird die Fock-Matrix \mathbf{F} im Ortsraum aufgestellt und anschließend Fouriertransformiert. Nach der Diagonalisierung von $\mathbf{F}(\mathbf{k})$ wird mit der Koeffizientenmatrix und der Energiematrix die Dichtematrix rekonstruiert. Daraus wird dann wieder die Fock-Matrix aufgestellt. Ist die nötige Konvergenz in diesem selbstkonsistenten Verfahren erreicht, so können physikalische Eigenschaften wie z.B. Bandstruktur oder totale Energie berechnet werden.

Neben der sequentiellen Version existiert auch eine parallele Version von Crystal03. Diese parallele Version basiert auf einer MPICH-Implementierung der MPI-Bibliothek („message-passing interface“). Die parallele Version nutzt einen replizierenden Datenalgorithmus, d. h. jeder beteiligte Prozessor benutzt denselben Code, führt aber die verteilten unabhängigen Aufgaben durch. So wird z. B. die Berechnung der Integrale aufgeteilt und es erfolgt zunächst eine lokale Speicherung der Teilergebnisse. Bei der selbstkonsistenten Schleife wird der Aufbau der Fock-Matrix aufgeteilt, wie auch die Diagonalisierung der Fock-Matrix. Am Ende werden die Ergebnisse wieder zusammengefügt.

Zur numerischen Lösung der zuvor geschilderten *Ab-initio*-Verfahren gibt es bei der Wahl der Basisfunktionen bzw. Basissätze gewisse Freiheiten. Dabei muss ein Kompromiss zwischen der Forderung nach hochgenauen Resultaten (großer Basissatz) und geringem Rechenaufwand (kleiner Basissatz) gefunden werden. Als Ansatz können ebene

bzw. orthogonale ebene Wellen oder lokalisierte Wellen (LCAO - „linear combination of atomic orbitals“) dienen. Jeder Ansatz hat seine Vor- und Nachteile. Bei Einsatz der ebenen Wellen ist z. B. das Abschneidekriterium wichtig, d.h. wieviele Wellen sind nötig und müssen berücksichtigt werden.

Beim lokalisierten Wellenansatz kann man zwischen zwei Arten unterscheiden: den Slater-Orbitalen und den Gauß-Orbitalen. Die radiale Abhängigkeit der Slater-Orbitale verläuft exponentiell, die Gauß-Orbitale verhalten sich Gauß-artig. Die Slater-Orbitale geben eher das wahre Verhalten der Wellenfunktionen der Atome wieder, während die Gauß-Orbitale numerisch besser zu handhaben sind. Zwei-Elektronen-Integrale lassen sich mit den Gauß-Orbitalen besser berechnen, da das Produkt von zwei Gauß-Orbitalen wieder ein Gauß-Orbital ist. Der Crystal-Code benutzt unnormierte sphärische Gauß-artige Funktionen, die am Gitterplatz \mathbf{A} zentriert sind. Sie sind von den sphärischen Koordinaten $|\mathbf{r}|, \theta, \varphi$ abhängig und lauten

$$S(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, m) = |\mathbf{r} - \mathbf{A}|^l P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{A}|^2}, \quad (4.40)$$

wobei $P_l^{|m|}$ dem Legendre-Polynom entspricht mit der magnetischen Quantenzahl m und der Drehimpulsquantenzahl l . Der Crystal03-Code kann nur Basisfunktionen mit $l = 0, 1, 2$ (s -, p - oder d -Wellen) nutzen, mit der nächsten Version Crystal06 sind auch f -Wellen möglich. Aus den unnormierten sphärischen Gauß-artige Funktionen Gl.(4.40) werden die reellen sphärischen Gauß-Funktionen gebildet:

$$R(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, 0) = S(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, 0) \quad (4.41)$$

$$R(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, |m|) = \text{Re}S(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, |m|) \quad (4.42)$$

$$R(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, -|m|) = \text{Im}S(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{A}, l, |m|). \quad (4.43)$$

Zur Festsetzung der Kristallorbitale $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ wird eine Linearkombination von Bloch-Funktionen $\psi_\mu(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ benutzt:

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mu} c_{\mu i}(\mathbf{k}) \psi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (4.44)$$

Die Bloch-Funktionen sind wiederum Linearkombinationen von lokalen Funktionen ϕ_μ (Atomorbitalen):

$$\psi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}}. \quad (4.45)$$

Die Summe über \mathbf{g} berücksichtigt alle Gittervektoren des direkten Gitters. Der Vektor \mathbf{A}_{μ} entspricht dabei den Koordinaten des Atoms in der Referenzzelle, in der ϕ zentriert ist. Die lokale Funktion wird als eine Linearkombination von n_G reellen sphärischen Gauß-Funktionen mit dem gleichen Zentrum dargestellt. Mit den Kontraktionskoeffizienten d_j und den Exponenten α_j ergibt sich:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) = N_{\mu} \sum_j^{n_G} d_j R(\alpha_j, \mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}, l, m). \quad (4.46)$$

Die sich mit diesen Entwicklungen ergebenden selbstkonsistenten Gleichungen sind den Gleichungen für den molekularen Fall aus Abschnitt 4.1 ähnlich, müssen aber im reziproken Raum gelöst werden. Die Entwicklungskoeffizienten ergeben sich durch das Lösen folgender Matrixgleichung für jeden reziproken Gittervektor \mathbf{k} :

$$\mathbf{F}(\mathbf{k})\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k})\mathbf{C}(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{k}). \quad (4.47)$$

Die auftretenden Matrizen sind die jeweiligen Fourier-Transformationen der Matrizen im Ortsraum, z.B.:

$$\mathbf{F}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{F} e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}}. \quad (4.48)$$

Mit Hilfe des lokalen Basisansatzes sind die verschiedenen *Ab-initio*-Verfahren durchführbar. Die Ergebnisse der jeweiligen Rechnung hängen auch von der verwendeten Methode bzw. Funktionale ab. Es hat sich gezeigt, dass die einzelnen Verfahren oft Tendenzen für bestimmte Materialklassen aufweisen. Dies wird im folgendem qualitativ verglichen.

4.4 Qualitative Ergebnisse und Vergleich der Methoden

Im Bereich der Übergangsmetalle konnte die LDA sehr erfolgreich eingesetzt werden. Die Bindungsenergien für die 3d-Reihe werden mit ca. 1 bis 2 eV überschätzt (bei 4d etwas weniger) und die Gitterkonstante ist um ca. 2 % zu klein. Dies kann auf die schlechte Beschreibung der *d*-Korrelation oder den Fehler des *s-d*-Energietransfers zurückgeführt werden. Wenn die berechnete Gleichgewichtslage genutzt wird, stimmen die magnetischen Momente bis auf 2 % mit experimentellen Daten überein. Die mit Hilfe der LDA berechneten magnetischen Übergangstemperaturen sind ca. 3- bis 5-mal höher, da die Energiedifferenz zwischen dem geordneten und dem unmagnetischen Grundzustand überschätzt wird.

Die LDA versagt bei stark korrelierten Systemen. Es sind phänomenologische Parameter nötig, um die hohe effektive Masse eines Schwere-Fermionen-Systems zu beschreiben. Ebenso versagt sie bei der Beschreibung der Mott-Isolator-Phasen in vielen Übergangsmetallsystemen, wie auch in Phasen von korrelierten Metallen in der Nähe eines Mott-Isolators. So wird z. B. für die Systeme MnO, NiO, NiS, YBa₂Cu₃O₆ und La₂CuO₄ durch die LDA metallisches Verhalten vorausgesagt, obwohl diese System Isolatoren bzw. Halbleiter sind [111,112]. Eine Verbesserung liefert die spinabhängige lokale Dichtenäherung. Die Lücke des antiferromagnetischen Grundzustandes in MnO und LaMO₃ (M=Cr, Mn, Fe, Ni) konnte reproduziert werden [111,113]. Die Größe der Lücke wird jedoch oft unterschätzt, z.B. bei NiO (experimentell: 4.3 eV [114], Bandstrukturrechnung: 0.3 eV [111,115]) . Trotzdem gibt es Systeme, bei denen die

spinabhängige lokale Dichtenäherung nicht den antiferromagnetischen Grundzustand reproduziert, wie z. B. NiS, La_2CuO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, LaTiO_3 und LaVO_3 .

Die LDA liefert gute Ergebnisse für Systeme mit sich langsam ändernder Dichte. Trotzdem ist dieses Verfahren überraschenderweise auch für die Berechnung anderer Systeme erfolgreich. Ein Grund dafür könnte darin liegen, dass das Austausch-Korrelationsloch in der LDA sphärisch ist und eine gute Beschreibung des sphärischen Mittels des wahren Austausch-Korrelationsloches liefert. Die LDA behandelt einige bekannte Bedingungen nicht richtig: Der Anteil der Selbstwechselwirkung wird nicht vollständig aufgehoben (zwischen Coulomb-Term und Wechselwirkungsterm des Austausches) und das Austausch-Korrelationspotential hat nicht das korrekte asymptotische Verhalten $1/r$ für endliche Systeme (Atome, Moleküle), wodurch keine konsistente Beschreibung von negativen Ionen möglich ist.

Wenn die Dichte eine sehr starke räumliche Abhängigkeit aufweist, bricht die LDA zusammen. Dies ist der Fall für starke Spinfluktuationen und gewisse Ladungsfreiheitsgrade wie sie in korrelierten Metallen auftreten. Eine Möglichkeit besteht darin, nicht-lokale Abhängigkeiten im Austausch-Korrelationspotential zu berücksichtigen, wie es bei der GGA der Fall ist. Diese Nicht-Lokalität der GGA wird in Gl.(4.34) durch den „Enhancement“-Faktor veranschaulicht. Die Beschreibung einiger Systeme konnte verbessert werden wie z.B. ferromagnetisches Eisen in der bcc-Struktur [116], FeO , CoO und ebenso die Bestimmung der Bandlücke in LaVO_3 . Der Grundzustand in YVO_3 und LaTiO_3 wird jedoch nicht korrekt wiedergegeben.

Die GGA verbessert die Beschreibung des kurz- bis mittelreichweitigen Verhaltens des Austausch-Korrelationslochs im Vergleich zur LDA und schneidet die langreichweitigen Einflüsse ab, so dass die GGA kleine Systeme (Atome, Moleküle) besser beschreibt. Für höhere Genauigkeit sollte der Austausch und das langreichweitige Verhalten der Korrelation exakt beschrieben werden, während das kurzreichweitige über die GGA genähert werden kann.

Die Austausch-Korrelationsenergie ist nur ein kleiner Teil der totalen Energie. Der Anteil zur chemischen Bindung ist jedoch sehr groß. Ohne den Austausch-Korrelationsanteil wäre das System nur schwach gebunden, so dass die richtige Beschreibung des Austausches und der Korrelation ein entscheidender Aspekt in den DFT-Rechnungen ist. Beim Vergleich von LDA und GGA ergeben sich typische Fehler von 5 % (LDA) bzw. 0.5 % (GGA) in der Austauschenergie und 100 % bzw. 5 % für die Korrelationsenergie. Zu berücksichtigen ist, dass es oft zu einer Aufhebung dieser Fehler in der Austausch-Korrelationsenergie kommt. Gewöhnlich ist die Bindungslänge bei der LDA um 1 % zu kurz, bei der GGA 1 % zu lang [103].

Neben den Grundzustandseigenschaften ist auch eine Betrachtung der Anregungen möglich. Die Kohn-Sham-Eigenwerte beschreiben nicht die elektronischen Anregungsenergien. Aber für ein unendliches System mit ausgedehnten Zuständen ist die dem höchsten besetzten Niveau zugeordnete Energie gleich dem chemischen Potential. Die

Fermi-Energie wird in diesem Fall richtig durch DFT-Rechnungen bestimmt, jedoch nicht die Fermi-Fläche. Die Komplexität des Vielteilchenproblems wird in das unbekannte Austausch-Korrelationspotential verlagert.

Die Bandlücke ist die Differenz zwischen der Energie des niedrigsten Leitungsbandes und der Energie des höchsten Valenzbandes. Wenn ein Elektron vom Valenzbandmaximum ins Unendliche verschoben wird, so ist dazu die Ionisationsenergie $E_I = E_{N-1}^0 - E_N^0$ aufzuwenden. Um ein Elektron aus dem Unendlichen in das unterste Leitungsband zu bewegen, muss eine Änderung der Energie um $E_A = E_N^0 - E_{N+1}^0$ erfolgen. Die Bandlücke in einem System mit N Elektronen ist als die Differenz der Elektronenaffinität E_A und dem Ionisationspotential E_I definiert:

$$\Delta_{gap} = E_I - E_A. \quad (4.49)$$

Unter Vernachlässigung von Effekten, die durch Elektron-Loch-Wechselwirkungen erzeugt werden, ist diese Differenz identisch mit der niedrigsten Anregung in einem Halbleiter. Es kann gezeigt werden, dass die reale Bandlücke als

$$\Delta_{gap} = \Delta_{gap}^{KS} + \Delta_{XC} \quad (4.50)$$

beschrieben werden kann [117, 118], wobei $\Delta_{gap}^{KS} = \epsilon_{N+1}^{KS}(N) - \epsilon_N^{KS}(N)$ der Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Kohn-Sham-Orbital und dem ersten virtuellen Kohn-Sham-Orbital entspricht und identisch mit der Lücke eines nicht wechselwirkenden Systems mit N Elektronen ist. Die Diskontinuität $\Delta_{XC} = \epsilon_{N+1}^{KS}(N+1) - \epsilon_{N+1}^{KS}(N)$ des Austausch-Korrelationspotentials beschreibt die Energiedifferenz des $(N+1)$ -Orbitals des neutralen Systems und des ionisierten Systems.

LDA-Rechnungen ergeben Bandlücken, die im Vergleich zum Experiment 40 % bis 50 % kleiner sind. Als prinzipielle Hauptursache dieses Fehlers konnte die Diskontinuität Δ_{XC} im Austausch-Korrelationspotential identifiziert werden. Interessanterweise wurde eine gegensätzliche Situation (sehr kleine Diskontinuität) in einem eindimensionalen Hubbard-artigen Halbleitermodell gefunden [119]. Bei einer Rechnung [120], die den exakten Austausch mit der lokalen Näherung für die Korrelation benutzte, konnten für eine Reihe von Halbleitern bessere Übereinstimmungen mit dem Experiment gefunden werden. Die Unterschätzung der Bandlücke durch die Vernachlässigung von Δ_{XC} bei lokalen und semi-lokalen Austausch-Korrelationsfunktionalen tritt vor allem in Übergangsmetalloxiden und stark korrelierten Systemen auf [121–123].

Überraschenderweise liefern die Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen empirisch gesehen in vielen Situationen eine gute Näherung der eigentlichen Energieniveaus trotz der künstlichen Natur der Kohn-Sham-Orbitale. Darüber hinaus tritt oft der Fall auf, dass die Lücke des Kohn-Sham-Systems bei Verwendung des B3LYP-Funktionalen sogar für schwierige Fälle wie den Übergangsmetalloxiden mit der experimentell ermittelten Bandlücke übereinstimmt [30]. Es bleibt die ungeklärte Frage, durch welche mikroskopischen Charakteristika die Kohn-Sham-Orbitale zu einer guten Näherung der Anregungen werden. Die meisten Bandstrukturechnungen nutzen die Kohn-Sham-Eigenwerte.

Obwohl diese Vereinfachung sehr erfolgreich ist, sollte beachtet werden, dass die Kohn-Sham-Orbitale der gelösten Einteilchen-Schrödinger-Gleichung, wenn überhaupt, als eine Näherung des Vielteilchenproblems angesehen werden kann.

Zur Korrektur der Diskrepanz zwischen den Lücken aus Bandstrukturrechnungen (LDA) und den gemessenen Bandlücken kann entweder die Lücke als Parameter benutzt werden, lokale Wechselwirkungen (LDA+ U -Rechnungen) berücksichtigt werden oder auch Vielteilchenkorrekturen durch Nutzung von frequenz- und impulsabhängiger Selbstenergie einbezogen werden, siehe z.B. [85]. Um das Problem der Unterschätzung der Lücke in Mott-Isolatoren zu lösen, wurde die LDA+ U -Methode vorgeschlagen. Sie ist eine Kombination aus LDA und einer lokalen Wechselwirkung, bei der für lokalisierte Zustände eine Wechselwirkung proportional zu U eingeführt wird. Das Problem besteht dann in der Festlegung der Energie U .

Der wesentliche Unterschied vom HF-Verfahren zum Kohn-Sham-Ansatz ist, dass das antisymmetrische Produkt der Fock-Spinorbitale eine Ein-Determinanten-Näherung der Gesamtwellenfunktion ist. Durch das Variationsprinzip wird gewährleistet, dass die HF-Energie eine obere Grenze für die freie Energie darstellt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Vernachlässigung der Korrelationen, so dass die Tendenz zur Symmetriebrechung überschätzt wird. Der Fock-Austausch macht die Berechnung mit dem HF-Verfahren aufwendiger, da der Austausch-Operator nicht lokal ist. Im Gegensatz zur Dichtefunktionaltheorie, kann den HF-Eigenwerten der Einteilchenorbitale eine physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Durch die Entfernung eines Spinorbitals mit dem Eigenwert ϵ_i aus Ψ_{HF} ergibt sich ein Zustand Ψ' mit $N-1$ Elektronen. Es kann gezeigt werden, dass $\epsilon_i = \Delta E = \langle \Psi_{HF} | \mathcal{H} | \Psi_{HF} \rangle - \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle$ gilt (Koopman-Theorem). Unter der Annahme, dass das Entfernen eines Elektrons keinen Einfluss auf die anderen besetzten Orbitale hat, kann ΔE als das Ionisationspotential angesehen werden. Die Vernachlässigung der Relaxation der übriggebliebenen Elektronen führt aber zu Werten, die zu positiv sind. Für Moleküle stimmt das Koopman-Ionisierungspotential gewöhnlich mit dem Experiment überein. Über das Koopman-Theorem werden die Elektronenaffinitäten bestimmbar, indem zu einem virtuellen Orbital ein Elektron hinzugefügt wird. Zu dem Relaxationsfehler kommt zusätzlich noch die Korrelationskorrektur hinzu, so dass insgesamt die Affinitäten viel zu negative Werte aufweisen. Mit den Eigenwerten der Einteilchenorbitale ist keine Berechnung von Anregungsenergien möglich. Die HF-Bandstruktur ist also nicht zur Bestimmung optischer Anregungen zu gebrauchen. Bei Isolatoren und Halbleitern ist die berechnete Energielücke meist zweimal so groß wie die gemessene [124]. In einigen Fällen konnte dies korrigiert werden [125–127].

Der Nachteil des HF-Verfahrens folgt aus der strikten Vernachlässigung der Korrelation. Die Betrachtung der Wechselwirkung jedes Elektrons mit einem gemittelten Feld führt zu einer Überbewertung der Abstoßung der Elektronen. Die Elektronen meiden sich oder anders ausgedrückt, jedes Elektron führt ein Korrelationsloch mit sich.

Das Fehlen der Korrelation hat den großen Fehler in der Energielücke zur Folge. Eine Verkleinerung der Energie kann durch folgendes Bild veranschaulicht werden: Durch die Anregung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband entsteht ein Elektron-Loch-Paar, wobei das Loch und das Elektron separiert sind. Durch das Elektron werden die Bindungen in der Nachbarschaft polarisiert, wenn dem System ein Elektron zugefügt wird, da das System nicht länger neutral ist. Die polarisierten Bindungen bilden eine Polarisationswolke, die sich mit dem Elektron bewegt und somit ein Quasiteilchen bildet. Es kostet viel weniger Energie, ein Elektron-Loch-Paar mit einer Polarisationswolke zu erzeugen als ohne eine solche Wolke. Die Erzeugung einer Wolke ist ein Korrelationseffekt, welcher nicht in dem Bild der unabhängigen Elektronen enthalten ist und somit zu einer größeren Energielücke führt. Trotz seiner Nachteile ist das HF-Verfahren ein guter Ausgangspunkt. Die Entwicklung der Quantenchemie hat gezeigt, dass *Ab-initio*-Verfahren basierend auf kontrollierten Näherungen zum systematischen Verständnis beitragen, auch in der Festkörperphysik.

Zu beachten ist, dass der Fock-Austausch zu einer Singularität an der Fermi-Energie führt. Aus der divergenten Ableitung ergibt sich eine verschwindende Zustandsdichte bei E_F , für das homogene Elektronengas [128] und allgemein für metallische Systeme [31]. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Aufsummation des Austausches [129,130] ist es numerisch sehr schwierig diese verschwindende Zustandsdichte zu erhalten. Es wird eine sehr große Anzahl von \mathbf{k} -Punkten benötigt, um diesen Effekte zu beobachten [131]. Aufgrund der Definition des Metalls (die Zustandsdichte an der Fermi-Kante ist endlich), gibt es streng genommen keine metallischen Lösungen mit dem HF-Verfahren, obwohl z.B. das untersuchte System metallisch ist. Dies ist ein Effekt des langreichweitigen, nicht abgeschirmten Coulomb-Terms. Trotz der verschwindenden Zustandsdichte kann eine Fermi-Energie definiert werden und die Bänder können die Fermi-Energie schneiden. Tritt dieser Fall ein, so kann das System als „Metall“ bzw. als „metallisch“ bezeichnet werden.

Der Vorteil der DFT-Verfahren liegt in der Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und in dem i. Allg. kleineren Zeit- und Rechenaufwand. Obwohl bis jetzt Austausch und Korrelation durch Approximationen beschrieben werden, lassen sich gute Ergebnisse erzielen. Der Vorteil der Hybrid-Funktionale liegt im Zusammenspiel von nicht lokalem Austausch und der Berücksichtigung der Korrelationen. Aufgrund der Schwierigkeiten in den Rechnungen, welche ebenen Wellen nutzen, sind die Hybrid-Funktionale in der Festkörperphysik noch nicht so stark verbreitet.

Kapitel 5

Vorarbeiten zu den *Ab-initio*-Studien

Bevor die expliziten Ergebnisse der Studien für FeSi und FeGe präsentiert werden, erfolgt in diesem Kapitel die Zusammenfassung der notwendigen Vorarbeiten. Diese Vorarbeiten umfassen sowohl allgemeine Betrachtungen als auch spezielle Rechnungen. Nach der Erläuterung der physikalischen Möglichkeiten der *Ab-initio*-Rechnungen wird die Kalibrierungs- und Testphase des Programms beschrieben. Abschnitt 5.2 beinhaltet die Überprüfung von Kompatibilität und Stabilität des Crystal03-Codes, die Basisoptimierung von FeSi und FeGe sowie die Betrachtung der Geometrieoptimierung mit Hilfe analytischer Gradienten. Abschließend wird in Abschnitt 5.3 ein Beispiel für die Anwendung des B3LYP-Funktional untersucht und zwar die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an einer Cu(111)-Oberfläche.

5.1 Physikalische Möglichkeiten der *Ab-initio*-Rechnungen

Die *Ab-initio*-Verfahren bieten viele Möglichkeiten, physikalische System zu untersuchen, so lässt sich mit Hilfe der Verfahren die totale Energie bestimmen. Die totale Energie entspricht der Energie des wechselwirkenden Vielteilchensystems. Sie ergibt sich aus dem näherungsweise Lösen der Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator aus Gl.(4.3). Viele Aspekte eines Systems können durch die totale Energie und ihre Ableitungen verstanden werden, so lassen sich z.B. die Phasenstabilität und der Kompressionsmodul bestimmen. Die elektronischen Eigenschaften hingegen ergeben sich aus den Einteilchenwellenfunktionen und den Eigenwerten.

5.1.1 Totale Energie und zugehörige Eigenschaften

Phasenübergänge

Das Verhalten von kristallinen Systemen als Funktion des Drucks oder des Volumens ist besonders in Hinblick auf die Phasenstabilität und eventuell auftretende Phasenübergänge von Interesse. Ein Großteil der hierzu vorliegenden Erkenntnisse stammt aus Hochdruckexperimenten mit Diamantdruckzellen sowie aus numerischen Simulationen. Diese beiden Möglichkeiten sind sich gegenseitig ergänzende Techniken zur Bestimmung der bei einem gegebenen Druck vorliegenden Phase. Unter experimentellen Bedingungen sind die Anzahl der Atome N , die Temperatur T und der Druck p die unabhängigen Variablen. Das zugehörige thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie – die freie Energie nach Gibbs:

$$G = -TS + E + pV. \quad (5.1)$$

Die totale Energie E entspricht der inneren Energie und S ist die Entropie. Für vorgegebene Werte von N , T und p ist diejenige die stabile Phase, bei der die freie Enthalpie minimal ist. In Hochdruckexperimenten sind der Druck p und die Temperatur T unabhängig. *Ab-initio*-Rechnungen unter den Bedingungen von $T = 0$ K und eingefrorener atomarer Bewegung (Born-Oppenheimer-Näherung) entsprechen dem statischen Grenzfall. Hier lässt sich die freie Enthalpie G auf die Enthalpie H reduzieren:

$$H = E + pV. \quad (5.2)$$

Mit *Ab-initio*-Rechnungen können über dieses thermodynamische Potential Aussagen zur Phasenstabilität des Kristalls gemacht werden. In den Berechnungen ist das Volumen V die unabhängige Größe. Für ein vorgegebenes Volumen wird die totale Energie durch eine Optimierung aller übrigen internen Koordinaten minimiert. Die totalen Energien werden für verschiedene Volumina berechnet und die Kurve $E(V)$ durch eine analytische Funktion genähert, entweder über ein Polynom oder eine Murnaghan-Formel [132]. Die Differentiation dieser Funktion ergibt den Druck:

$$p = -\frac{\partial E}{\partial V}. \quad (5.3)$$

So erhält man den Druck als eine analytische Funktion vom Volumen $p \equiv p(V)$ und kann $V \equiv V(p)$ bestimmen. Darüber erhält man $E \equiv E(p)$ und die Enthalpie aus Gl.(5.2) lässt sich als Funktion des Druckes als einzige unabhängige Variable ausdrücken:

$$H \equiv H(p). \quad (5.4)$$

Mit Hilfe dieser Formel lassen sich druckabhängige Phasenübergänge bestimmen und mit Hochdruckexperimenten vergleichen.

Der Kompressionsmodul – Bulk modulus

Eine weitere dem Experiment und *Ab-initio*-Rechnungen zugängliche Größe ist der Kompressionsmodul. Er gibt an, wie stark sich das Materialvolumen V unter einem bestimmten Druck komprimieren lässt. Der Kompressionsmodul B ist definiert als reziproker Wert der Kompressibilität K :

$$B = \frac{1}{K} = -V \frac{\partial p}{\partial V}. \quad (5.5)$$

Der Kompressionsmodul beeinflusst die Schallgeschwindigkeit und andere mechanische Eigenschaften¹. Mit *Ab-initio*-Rechnungen lässt sich die Funktion $E(V)$ für einen vorgegebenen Kristall bestimmen, so dass sich mit Gl.(5.3)

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (5.6)$$

ergibt. Wird jetzt die Gleichgewichtslage des Kristalls berücksichtigt, bei der die Energie ein Minimum annimmt und $\frac{\partial E}{\partial a} = 0$ gilt, so ergibt sich für den Fall der B20-Struktur von FeSi mit $V = a^3$:

$$B = \frac{1}{9a} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2}. \quad (5.7)$$

5.1.2 Elektronische Eigenschaften

Die Besetzungsanalyse nach Mulliken

Da sich in einem Kristall keine definitiven Aussagen darüber treffen lassen, wieviele Elektronen zu einem Atom gehören, ist es sinnvoll eine Populationsanalyse durchzuführen, z.B. die Besetzungsanalyse nach Mulliken. Die Ergebnisse werden als Ladung interpretiert und sind bei der Untersuchung physikalischer Systeme hilfreich. Über die Elektronendichte ρ ist die Anzahl N der Elektronen des Gesamtsystems definiert:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.8)$$

Die Herleitung bezieht sich dabei auf ein System mit abgeschlossenen Elektronenschalen. Die Betrachtung für teilweise gefüllte Schalen erfolgt analog. Die Elektronendichte ergibt sich als:

$$\rho = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\mathbf{r})|^2. \quad (5.9)$$

¹Der Kompressionsmodul von Materialien ist auch von geophysikalischem Interesse (Erdbebenforschung), da es als Faktor die in der Erdkruste gespeicherte Energie mitbestimmt. Da Silizium ein Hauptbestandteil der äußeren Erdkruste ist, sind auch die Eigenschaften von Eisen-Silizium-Verbindungen auf diesem Gebiet von Relevanz.

Bei Berücksichtigung des Spins erfolgt die Definition über die α - und β -Wellenfunktionen. Mit der Entwicklung der Wellenfunktion $\psi_a(\mathbf{r})$ nach Gl.(4.13) und der Überlappmatrix $S_{\mu\nu}$ entsprechend Gl.(4.15) sowie der Dichtematrix

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} c_{\mu a} c_{\nu a}^* \quad (5.10)$$

ergibt sich aus Gl. (5.8) für die Gesamtanzahl der Elektronen:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{S}). \quad (5.11)$$

$(\mathbf{P}\mathbf{S})_{\mu\mu}$ wird als Ladung des Atomorbitals ϕ_{μ} assoziiert. Die Orbital-Ladung a_{μ} ist definiert als:

$$a_{\mu} = \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu}. \quad (5.12)$$

Eine Summation aller Orbital-Ladungen, die zu einer Schale l gehören, ergibt die Ladung s_l dieser Schale

$$s_l = \sum_{\mu \in l} a_{\mu}. \quad (5.13)$$

Aus der Summation über alle Schalen eines Atoms A folgt die Ladung des Atoms:

$$q_A = \sum_{l \in A} s_l. \quad (5.14)$$

Sie wird als diejenige Ladung interpretiert, die das Atom A besitzt. Hierüber lassen sich Aussagen zur Bindungsart zwischen den Atomen machen, also ob es sich um eine kovalente oder ionische Bindung handelt. Diese Definition der sogenannten Mulliken-Ladung ist nur vernünftig, wenn die Basissätze aus Basisfunktionen bestehen, die am Atomplatz zentriert sind. Die Verwendung von lokalen Basissätzen entsprechend Abschnitt 4.3 lässt eine Analyse der Besetzung nach Mulliken zu.

Die Zustandsdichte

Eine weitere auch experimentell gut zugängliche Größe ist die Zustandsdichte, z.B ist über Photoemissionsmessungen ein Vergleich möglich. Die Integration der Zustandsdichte bis zur Fermi-Energie liefert die Anzahl der Elektronen. Die totale Zustandsdichte g_{tot} des Systems ergibt sich aus der Summation aller Zustandsdichten g_A der einzelnen Atome:

$$g_{tot}(\epsilon) = \sum_A g_A(\epsilon) \quad (5.15)$$

mit

$$g_A(\epsilon) = \sum_{\mu \in A} g_{\mu}(\epsilon). \quad (5.16)$$

Die Zustandsdichte g_A besteht analog zur Mulliken-Ladung aus den lokalen Zustandsdichten g_μ der zum Atom gehörigen Orbitale. Die Definition der lokalen Zustandsdichte lautet:

$$g_\mu(\epsilon) = \frac{2}{V_B} \sum_j \sum_\nu \sum_{\mathbf{g}} \int_{BZ} S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) c_{\mu j}(\mathbf{k}) c_{\nu j}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \delta(\epsilon - \epsilon_j(\mathbf{k})) d\mathbf{k}. \quad (5.17)$$

Diese Zustandsdichten können entscheidende Aussagen bei der Analyse von Materialien liefern. Sie können zur Charakterisierung der Elektronen an der Fermi-Kante beitragen und eine Präferenz für Lokalisierung oder itinerantes Verhalten beschreiben.

Die Bandstruktur

Neben der üblichen Bandstruktur, die sich aus den Einteilchenenergien zusammensetzt, können durch eine Modifikation des Programmcodes projizierte Bandstrukturen betrachtet werden. Diese Modifikationen sind nicht in der erhältlichen Version von Crystal03 enthalten, sondern wurden ergänzt. Dabei werden die Anteile der individuellen Basisfunktionen für die einzelnen Bänder bestimmt. Diese Berechnung erfolgt analog zur Berechnung der projizierten Zustandsdichte Gl.(5.17), jedoch ohne die Integration im reziproken Raum. Es ergibt sich aus der Überlappmatrix \mathbf{S} im reziproken Raum und den Entwicklungskoeffizienten eine entsprechende Wichtung

$$w_{\mu j}(\mathbf{k}) = \sum_\nu \sum_{\mathbf{g}} S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) c_{\mu j}(\mathbf{k}) c_{\nu j}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{g}} \quad (5.18)$$

der Einteilchenenergien für die Basisfunktion ϕ_μ an dem reziproken Gitterpunkt \mathbf{k} des Bandes j . Die Bänder werden dann um die Eigenwerte $\epsilon_i(\mathbf{k})$ verbreitert. Dabei wird eine Lorentz-Verbreiterung

$$\frac{1}{\pi} \sum_i \frac{\eta}{(\omega - \epsilon_i(\mathbf{k}))^2 + \eta^2} w_{\mu i}(\mathbf{k}) \quad (5.19)$$

bezüglich der Energie ω im reziproken Raum für die entsprechenden Basisfunktion ϕ_μ mit der Verbreiterung η verwendet. Somit ergeben sich auf Basisfunktionen projizierte Bandstrukturen.

Die Band-Platzierung

Für einen qualitativen Vergleich der elektronischen Struktur können die Platzierungen der Bänder berechnet werden. Die Band-Platzierungen geben die grobe Struktur der Bänder wider. Sie sind für ein einzelnes Band, z.B. *s*-, *p*- oder *d*-Band, durch eine effektive Breite und die Position des Bandes bezüglich der Fermi-Energie charakterisiert. Der Schwerpunkt eines Bandes i wird mit

$$\langle E \rangle_i = \frac{\int g_i(E) E dE}{\int g_i(E) dE} \quad (5.20)$$

berechnet. Die effektive Breite wird dabei bestimmt durch

$$\sqrt{\langle E^2 \rangle_i - \langle E \rangle_i^2}, \quad (5.21)$$

wobei der Erwartungswert von E^2 definiert ist als:

$$\langle E^2 \rangle_i = \frac{\int g_i(E) E^2 dE}{\int g_i(E) dE}. \quad (5.22)$$

5.2 Tests und Kalibrierungen

Die Kalibrierung des Programms Crystal03 Release 1.0.2 teilte sich in eine Testphase und eine Reihe von nötigen Vorarbeiten auf. Zunächst wurde die Kompatibilität des Programms zu den verschiedenen zur Verfügung stehenden Prozessorarchitekturen überprüft. Die in dem verwendeten Netzwerk befindlichen PCs verwenden AMD- und Intel-Prozessoren (32 Bit und 64 Bit). Ebenso wurden Tests im Hinblick auf die unterschiedlichen installierten Linux-Distributionen durchgeführt. Die zur Verfügung stehenden Versionen waren SuSE 9.0 (32 Bit) und SuSE 9.3 (32 Bit und 64 Bit). Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Testphase war der Vergleich zwischen der sequentiellen Version und der parallelen Version von Crystal03. Die numerische Genauigkeit und Stabilität sowie die Effizienz der Parallel-Version wurden untersucht.

Weiterhin wurde eine Neuimplementierung in der aktuellen Version des Codes auf ihre Nutzbarkeit überprüft. Diese Neuimplementierung beinhaltet die automatische Optimierung der internen Koordinaten eines Kristalls durch analytische Gradienten. Durch diese Neuerung wird die Geometrieoptimierung effizienter und schneller und konnte für FeSi eingesetzt werden. Ein anderer wesentlicher Punkt ist die Notwendigkeit der Basisoptimierung, die im Unterabschnitt 5.2.2 betrachtet wird.

5.2.1 Stabilität/Kompatibilität

Das Programm Crystal03 wird als lauffähige Binärdatei ausgeliefert, so dass es nicht speziell für einzelne Architekturen kompiliert werden kann. Eine Kontrolle der Kompatibilität in einem gemischten Netzwerk ist daher notwendig. Die Überprüfung der Kompatibilität zu den verschiedenen Prozessorarchitekturen und Betriebssystemen erfolgte über einen Vergleich der totalen Energie. Dieser Wert sollte unabhängig von dem verwendeten Prozessortyp und dem Betriebssystem sein. Im Idealfall ergeben sich überall identische Werte. Die Überprüfung erfolgte mit unterschiedlichen Methoden an zwei Materialien - zum einen an einer Cu-Oberfläche und zum anderen an FeSi.

Bei den getesteten Architekturen traten keine gravierenden Unterschiede auf, so dass keine Veränderung der totalen Energie zu beobachten war (etwa 10 geltende Stellen sind identisch). Es wurden alle in dem Netzwerk zur Verfügung stehenden Architekturen getestet. Das Ergebnis der Kompatibilitätskontrolle ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Das Programm Crystal03 läuft stabil sowohl auf Intel- als auch auf AMD-

Distribution Prozessor	SuSE 9.0 (32 Bit)	SuSE 9.3 (32 Bit)	SuSE 9.3 (64 Bit)
Intel Pentium III	x	x	-
Intel Pentium 4	x	x	-
Intel XEON	-	x	x
AMD Athlon	x	-	-
AMD Athlon XP	x	-	-

Tabelle 5.1: Kompatibilität von Crystal03 mit den verschiedenen Architekturen und Distributionen. Ein Strich bedeutet, dass die Kombination nicht im Netzwerk vorhanden war. Die Kombinationen von Distributionen und Prozessoren mit einem Kreuz zeigten keine Unterschiede in der totalen Energie.

Prozessoren. Bei den oft über mehrere Tage laufenden Tests wurden keine Programmabstürze beobachtet. Weiterhin sind die Ergebnisse nicht abhängig vom verwendeten Prozessortyp und der installierten Distribution.

Neben der sequentiellen Version, die auf einem Einzelplatzrechner läuft, existiert auch eine Parallel-Version von Crystal03. Diese kann gleichzeitig mehrere Prozessoren (CPUs - „Central Processing Units“) ansteuern und die Rechnung auf die anderen CPUs verteilen. Dadurch sollten die Ergebnisse schneller berechnet werden, siehe hierzu Abschnitt 4.3. Idealerweise sollte die für die Berechnung benötigte Echtzeit mit der Anzahl der Prozessoren skalieren, d.h. bei zwei verwendeten Prozessoren sollte nur die Hälfte der Zeit benötigt werden, die die sequentielle Version bräuchte. Zum Betrieb der Parallel-Version müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Fortran-Compiler: PGF90 Version 4.0-2
- MPI Bibliothek: MPICH-1.2.5.2 (open-source)
- Prozessor-Kommunikation: TCP/IP
- Prozessor-Verbindung: ssh oder rsh
- Binary-Datei (Pcrystal) muss für alle CPUs verfügbar sein (z.B. durch NFS oder Samba)

Zunächst wurde die Stabilität und die numerische Genauigkeit überprüft. Die Tests erfolgten wieder an der Cu-Oberfläche und an FeSi. Die Parallel-Version wurde nicht nur auf Rechnern mit identischen Hardware-Komponenten (z.B. gleiche CPUs) getestet, sondern auch mit unterschiedlich bestückten Rechnern.

Die Parallel-Version lief auf allen getesteten Kombinationen stabil. Es wurden bis zu sieben Rechnern benutzt. Die berechneten Ergebnisse zeigten keine Abweichung von

den jeweiligen Ergebnissen der sequentiellen Version. Die einzigen Fälle, bei denen es zu einem vorzeitigen Programmabbruch kam, sind auf Unterbrechungen der Netzwerkverbindung zurückzuführen, entweder durch Abstürze einzelner Rechner oder Ausfall des NFS-Servers (NFS - „Network File System“). Die Ursache ist aber nicht auf das Programm Crystal03 zurückzuführen, sondern hat andere individuelle Gründe, z.B. Update-Arbeiten am Server.

Um die Effizienz der Parallel-Version zu bestimmen, muss sie auf identischen Rechnern ausgeführt werden. Die entscheidenden Werte sind dabei die CPU-Zeit, die Zeit die der Prozessor wirklich zum Rechnen benötigt hat, und die Echtzeit. Die Echtzeit ist die real verstrichene Zeit bis das Ergebnis gespeichert und das Programm beendet ist. Sie setzt sich aus der CPU-Zeit und allen anderen Arbeiten (Festplattenzugriff, Netzwerkübertragungen etc.) zusammen. Bei Parallel-Rechnungen ist noch zu beachten, dass die wirkliche Rechenzeit eine Summe der CPU-Zeiten der einzelnen Rechner ist – die summierte CPU-Zeit. Der Vergleich erfolgt mit einer Rechnung der sequentiellen Version auf einem identischen Einzelplatzrechner. Die Tests wurden an bis zu fünf identischen Rechnern durchgeführt. Dabei handelte es sich um Intel Pentium-III-Prozessoren mit einer Taktfrequenz von 1 GHz und einer Netzwerkanbindung mit 100 Mbit. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 5.2 zu finden.

Verwendete Version	Summierte CPU-Zeit (normiert)	Echtzeit (normiert)	Ideale Echtzeit (normiert)
Sequentielle Version	0.995	1.000	1.000
Parallel-Version mit 1 CPU	1.018	1.086	1.000
Parallel-Version mit 2 CPUs	1.023	0.742	0.500
Parallel-Version mit 3 CPUs	1.049	0.548	0.333
Parallel-Version mit 4 CPUs	1.072	0.441	0.250
Parallel-Version mit 5 CPUs	1.094	0.428	0.200

Tabelle 5.2: Vergleich der Rechen- und Echtzeit von sequentieller und paralleler Version. Alle Zeiten sind auf die Echtzeit der sequentiellen Version normiert und werden mit der normierten idealen Echtzeit verglichen.

Wenn die sequentielle Version einen Tag rechnet, so benötigt die Parallel-Version mit drei CPUs nur etwa einen halben Tag dafür. Die ideale Echtzeit ergibt sich aus der Division der Echtzeit der sequentiellen Version durch die Anzahl der Prozessoren. Es zeigt sich, dass die Parallel-Version von Crystal03 nicht an die idealen Werte herankommt, aber dennoch sehr gute Ergebnisse erzielt. Die benötigte Zeit für die Berechnung eines Ergebnis reduziert sich, siehe Abb. 5.1.

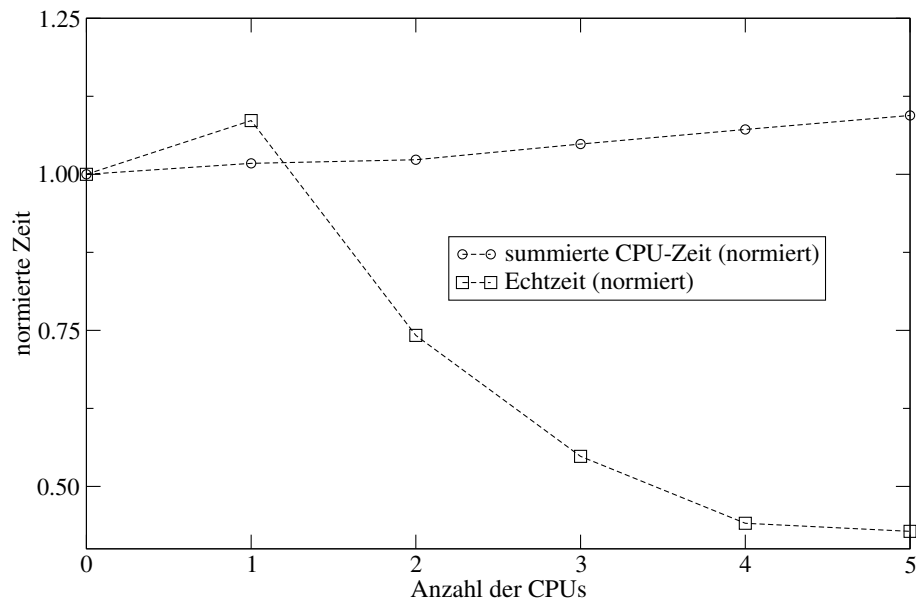


Abb. 5.1: Sowohl die summierte Rechenzeit als auch die Echtzeit sind in Abhängigkeit von der Anzahl der von der Parallel-Version verwendeten Prozessoren dargestellt, die Anzahl „0“ steht für die sequentielle Version. Die Zeiten sind auf die Echtzeit der sequentiellen Version normiert.

Die Hauptursache für die Abweichung vom idealen Wert ist nicht der Code, denn die summierten CPU-Zeiten sind nur um maximal 10 % höher als bei der sequentiellen Version. Die Gründe liegen in der Netzwerkverbindung und den zusätzlich anfallenden Routinen der Parallel-Version. Die zusätzlichen Aufgaben zeigen sich in dem größeren Wert der normierte Echtzeit der Parallel-Version mit einem Prozessor im Vergleich zur sequentiellen Version. Der begrenzende Faktor der Netzwerkverbindung ist dadurch begründet, dass durch eine steigende Anzahl von verwendeten Prozessoren mehr Datenverkehr entsteht. Die Abweichung vom Idealwert bei mehreren CPUs ist auch auf die Netzwerkgeschwindigkeit bzw. die Netzwerkauslastung und den Festplattenzugriff zurückzuführen. Aus dem Diagramm Abb. 5.1 ist zu erkennen, dass in dem bestehenden Netzwerk keine nennenswerte Reduzierung der Echtzeit durch die Verwendung von mehr als fünf Prozessoren zu erwarten ist.

Hinsichtlich der Stabilität und Genauigkeit gibt es keine Unterschiede zwischen sequentieller und paralleler Version. Der Vorteil der Parallel-Version ist klar ersichtlich – die Ergebnisse der Rechnung stehen schneller zur Verfügung. Nicht optimal gelöst ist der Umgang des Programms mit kurzzeitigen Ausfällen des Netzwerkes oder einzelner Rechner, da dies einen sofortigen Abbruch der Rechnung zur Folge hat.

Das Programm Crystal03 wurde im Hinblick auf Stabilität, Kompatibilität und Nutzung der Parallel-Version ausgiebig getestet. Es hat sich gezeigt, dass nicht nur die sequentielle sondern auch die parallele Version stabil läuft und mit den zur Verfügung stehenden Architekturen und Betriebssystemen keine Probleme zu erwarten sind. Der

optimale Einsatzbereich der Parallel-Version liegt im verwendeten Netzwerk bei einer gleichzeitigen Nutzung von fünf Prozessoren. Die benötigte Echtzeit reduziert sich dann etwa um den Faktor 2.3.

5.2.2 Basisoptimierung

Die Beschreibung eines physikalischen Systems aus Atomen erfolgt mit Basisfunktionen entsprechend Abschnitt 4.3. Jede Atomsorte erhält dabei einen spezifischen Basissatz. Für ein vorgegebenes Funktional und System werden zunächst festgesetzte Basissätze aus Gauß-Wellen Gl. (4.46), die an den jeweiligen Positionen der Atome zentriert sind, gewählt. Die Exponenten werden durch den Benutzer definiert. Mittlerweile gibt es eine Fülle verfügbarer Basissätze, nicht nur für Molekülrechnungen, sondern auch für Festkörper. Molekülbasissätze können den Ansprüchen zur Berechnungen am Festkörper angepasst werden, dazu ist neben der Beseitigung von eventuellen linearen Abhängigkeiten eine Nachoptimierung nötig.

Große Werte für die Exponenten, welche die kernnahen Elektronen beschreiben, brauchen nicht nachoptimiert werden. Dagegen sollten Exponenten mit kleinen Werten, so genannte diffuse Exponenten, nachoptimiert werden. Die Kombination der verwendeten Basissätze wird so optimiert, dass die totale Energie ein Minimum für das zu untersuchende Material aufweist. Eine größere Basis ist immer mit einem größeren Rechenaufwand verbunden und kann zusätzlich zu linearen Abhängigkeiten führen, die die Konvergenz erschweren. Andererseits entspricht eine größere Basis einer besseren Beschreibung des Kristalls bzw. Moleküls. Diese beiden Punkte müssen in der Wahl der Basissätze abgewägt und bei der Erweiterung der Basis berücksichtigt werden.

Für die Rechnungen an dem Material FeSi wurde eine Basis bestehend aus einem $[6s5p2d]$ -Basissatz am Fe-Platz und einem $[5s4p1d]$ -Basissatz am Si-Platz genutzt. Die inneren Basisfunktionen ($[4s3p1d]$ für Eisen und $[3s2p]$ für Silizium) wurden aus [133] bzw. [134] entnommen. Zwei diffusere *sp*-Schalen und eine diffuse *d*-Schale wurden den Basissätzen hinzugefügt. Die Exponenten wurden in einer hypothetischen NaCl-Struktur optimiert, da die Optimierung ein rechenintensiver Vorgang ist. Die benötigte CPU-Zeit bei NaCl-Struktur ist erheblich kleiner aufgrund der höheren Anzahl von Symmetriepoperatoren. Die Exponenten der zusätzlichen Basisfunktionen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

	Fe			Si		
	<i>sp</i>	<i>sp</i>	<i>d</i>	<i>sp</i>	<i>sp</i>	<i>d</i>
LDA /GGA	0.53	0.13	0.27	0.45	0.18	0.53
B3LYP /HF	0.53	0.15	0.27	0.47	0.17	0.55

Tabelle 5.3: Diffuse Exponenten der Basisfunktionen für FeSi

Der Basissatz $[5s4p2d]$ zur Beschreibung der Ge-Atome in FeGe wurde aus Ref. [135] entnommen. Die Ergebnisse für die Optimierung der diffusen Exponenten ist in Tabelle 5.4 dargestellt. Die auftretenden Konvergenzschwierigkeiten bei der Optimierung der Basis für FeGe in der HF-Näherung wurden durch Entfernung des kleinsten d -Exponenten beseitigt. Die Optimierung der diffusen Exponenten erfolgte anschließend mit einer veränderten d -Basis mit nur fünf Exponenten, siehe Tabelle A.4.

	Fe			Ge	
	sp	sp	d	sp	d
LDA	0.53	0.10	0.27	0.18	0.65
GGA	0.52	0.10	0.26	0.18	0.61
B3LYP	0.52	0.10	0.26	0.18	0.71
HF	0.52	0.15	0.29	0.14	0.95

Tabelle 5.4: Diffuse Exponenten der Basisfunktionen für FeGe

Für die Rechnungen bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an der Cu-Oberfläche wurden die C-Basis $[4s3p1d]$ und die O-Basis $[5s4p1d]$ aus Ref. [136] für das CO-Molekül verwendet. Für die Cu-Oberflächen wurde ein $[6s5p2d]$ -Basissatz [137] gewählt. Zur Bestimmung der Kohäsionsenergie wurden die Rechnungen eines freien Cu-Atoms mit einem erweiterten Basissatz mit einer höheren Anzahl diffuser Exponenten durchgeführt (sp -Exponenten bis zu einem minimalen Wert von 0.01, d -Exponenten bis zu 0.016, $[12s11p6d]$ als Gesamtheit).

Für eine komplette Auflistung der verwendeten Basissätze sei auf den Anhang A.5 verwiesen.

5.2.3 Geometrieoptimierung

Ein wesentlicher Aspekt bei der Anwendung von *Ab-initio*-Verfahren für reale Systeme ist die Geometrieoptimierung. Bei der Geometrieoptimierung wird die explizite Anordnung der Atome bestimmt. Es wird diejenige Geometrie ermittelt, bei der die gegenseitig wirkenden Kräfte der Atome verschwinden. Neben den Gitterkonstanten sollten auch alle internen Koordinaten optimiert werden. Die optimale Geometrie wird über das Minimum der totalen Energie bestimmt.

Der Rechenaufwand wird vom Material und der damit verbundenen Anzahl der Parameter bestimmt. Für einfache Strukturen wie die NaCl-Struktur braucht nur ein Parameter, und zwar die Gitterkonstante, optimiert werden. Bei komplexeren Strukturen wie der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an Oberflächen sind mindestens vier Parameter zu bestimmen: der Abstand vom Kohlenstoff zum Sauerstoff (d_{C-O}), der Abstand des CO-Moleküls zur Oberfläche (d_{C-1}), die Relaxation der ersten Cu-Ebene (d_{1-2}) sowie die Gitterkonstante des Kupfers (a).

Die B20-Struktur (FeSi/FeGe) hat drei zu optimierende Parameter: die Gitterkonstante a und die beiden internen Koordinaten u_{Fe} und u_{Si} . Eine Reduzierung der Rechenzeit wird durch die Optimierung mittels analytischer Gradienten erreicht [138]. Diese Routine zur Optimierung der internen Atomkoordinaten wird im folgenden kurz erläutert.

In den vorherigen Versionen von Crystal konnten die internen Atomkoordinaten nur über einen numerischen Gradienten bestimmt werden. Zunächst wurde eine endliche positive Verschiebung auf die gewünschte Koordinate angewendet und eine anschließende vollständige selbstkonsistente Rechnung durchgeführt. Danach wurde die Koordinate um den negativen Wert verschoben und die totale Energie berechnet. Der Gradient ergab sich dann aus den beiden totalen Energien E , wie folgt:

$$G_i = \frac{E_{\Delta x_i} - E_{-\Delta x_i}}{2\Delta x_i}, \quad (5.23)$$

wobei Δx_i die endliche Verschiebung entlang der i -Koordinate ist. Diese Berechnungen waren sehr zeitaufwendig und konnten nur an kleinen Einheitszellen durchgeführt werden. Der Zeitaufwand skaliert mit $2 \cdot N \cdot t$, wobei N der Anzahl der zu optimierenden Koordinaten entspricht und t die Laufzeit einer selbstkonsistenten Schleife angibt. In der aktuellen Version ist diese Optimierung der Einheitszelle auch mit analytischen Gradienten möglich. Diese Methode sollte die gleichen Ergebnisse liefern und schneller sein.

Die Überprüfung wurde an FeSi mit dem PW91-Funktional (bei $a = 5.30 \text{ \AA}$) und dem LDA-Funktional (bei $a = 4.39 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Abweichungen in den entscheidenden physikalischen Größen wie der totalen Energie und des Atomabstands waren äußerst gering. So hat sich der Abstand bei der Verwendung von analytischen Gradienten nur um maximal 0.7 % verändert. Die Veränderungen der totale Energie blieben im Bereich des immer vorhandenen numerischen Rauschens. Bemerkenswert ist die Reduzierung der Rechenzeit. Die Rechnung mit analytischen Gradienten ist annähernd doppelt so schnell wie eine Rechnung mit numerischen Gradienten, schon bei zwei Freiheitsgraden (ca. 320 min, Parallel-Version mit sechs CPUs).

5.3 Beschreibung physikalischer Systeme durch das B3LYP-Funktional

Das Hybrid-Funktional B3LYP konnte seine Leistungsfähigkeit zur Erklärung physikalischer Probleme bisher besonders auf dem Gebiet der Molekularphysik bzw. Quantenchemie unter Beweis stellen. Eine neuer Zweig ist die Anwendung im Bereich der Festkörperphysik. Zur Aneignung von Kenntnissen bei der Anwendung des Codes, der vielfältigen Möglichkeiten und numerischen Qualitäten, aber auch der kritischen Punk-

te beim Umgang mit *Ab-initio*-Verfahren wurde zunächst ein Problem aus der Oberflächenphysik gewählt – die Adsorption von CO-Molekülen an Oberflächen.

Die CO-Adsorption an Übergangs-Metallen ist aufgrund der vielfältigen technischen Anwendungen und umwelttechnischen Auswirkungen von Bedeutung. Die DFT entwickelte sich auf diesem Gebiet zu einem der wesentlichen Werkzeuge in den theoretischen Untersuchungen. Das B3LYP-Funktional bietet die Möglichkeit, über die Ergebnisse von Rechnungen an realen physikalischen Systemen Modelle aufzustellen und zu bewerten, wie in dem erfolgreichen Beispiel der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an einer Cu(111)-Oberfläche, kurz CO/Cu(111).

Neben CO/Pt(111), welches wahrscheinlich das meistuntersuchte System in der Oberflächenphysik ist, gab es Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden für CO/Cu(111), z.B. niederenergetische Elektronenbeugung [139–141], Elektronenenergieverlustspektroskopie [139, 140], Thermaldesorptionsspektroskopie [139, 141], Auger-Elektronenspektroskopie [139], Messungen der Austrittsarbeit („work function“) [139], winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie mit Feinstrukturweiterung [142] und Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie [140, 143]. Experimentell ließ sich zeigen, dass ein CO-Molekül direkt über einem Cu-Atom („top“-Platz genannt) mit dem Kohlenstoff zur Oberfläche hinzeigend adsorbiert wird. Bei einer Bedeckung von einem Drittel der Oberfläche ergibt sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ -Einheitszelle, siehe Abb.5.2.

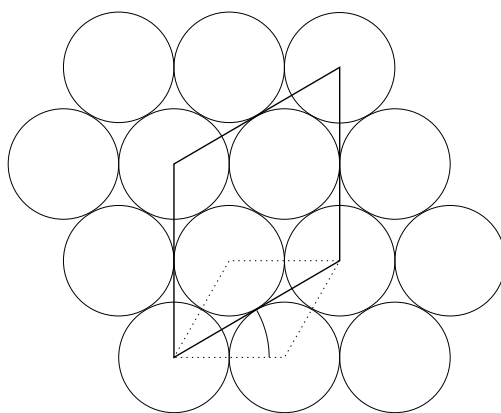


Abb. 5.2: Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ -Einheitszelle. Es ist eine Draufsicht der Cu(111)-Oberfläche zu sehen, die Kreise stellen die Cu-Atome dar. Die ursprüngliche Einheitszelle (gepunktete Linien) wird um 30° gedreht und um den Faktor $\sqrt{3}$ gestreckt. Mit der neuen Einheitszelle (durchgezogene Linien) lassen sich die möglichen Adsorptionsplätze beschreiben. Sie ergibt sich bei einer Bedeckung von einem Drittel.

Frühere theoretische Studien basierten auf Cluster-Rechnungen [144, 145]. Für einen Überblick sei auf [146, 147] verwiesen. Seit einigen Jahren sind periodische DFT-Rechnungen für derartige Systeme realisierbar geworden. Vorherige GGA-Rechnungen für CO/Cu(111) führten zu einer inkorrekten Präferenz des Adsorptionsplatzes [148–151]: das CO-Molekül lagerte sich zwischen den Cu-Atomen an, auf den so genannten „hol-

low“-Plätzen. Das gleiche Problem bestand für CO/Pt(111), was eine umfangreiche Diskussion zur Folge hatte [152]. Verschiedene Vorschläge zur Lösung wurden gemacht. Einer davon war eine relativistische Korrektur [153–155], welche aber uneinheitliche, den Experimenten widersprechenden Resultate lieferte. Der „top“-Platz wurde dennoch nicht bevorzugt [136, 152, 156].

Ein weiterer Diskussionsbeitrag erklärte den Fehler infolge einer inkorrekten Beschreibung der Differenz zwischen dem höchsten besetzten Molekularorbital (HOMO - „highest occupied molecular orbital“) und dem niedrigsten unbesetzten Molekularorbital (LUMO - „lowest unoccupied molecular orbital“) sowie des Abstands von HOMO und LUMO zur Fermi-Energie. Dieser Fehler wird auch durch die GGA wiedergegeben [156, 157]. Dieses Modell kann als eine Vereinfachung eines früheren Vorschlags zur Beschreibung der CO-Adsorption gesehen werden. Es basierte auf der Position von HOMO, LUMO und der Metallzustände sowie auf der Hybridisierung [158]. Zur Lösung des Problems wurde die Verwendung von Hybrid-Funktionalen vorgeschlagen [136, 157]. Ein zweiter Weg besteht im DFT+*U*-Ansatz [150, 159], in welchem dem Hamilton-Operator eine zusätzliche Wechselwirkung *U* direkt am Platz zugefügt wird und dadurch das LUMO zu höheren Werten verschoben wird. Ein dritter Weg [149] basiert auf Singulett-Triplett-Anregungen, welche durch GGA- und „Configuration Interaction“-Rechnungen gewonnen wurden.

Aufgrund der richtigen Beschreibung von CO/Pt(111) mit Hybrid-Funktionalen [136] und der damit verbundenen Bestätigung des oben erwähnten Arguments der Wichtigkeit der HOMO-LUMO-Lücke wurden weitere Tests für ähnliche Systeme notwendig. Der Fall von CO/Cu(111) ist sehr interessant, weil dort eine ähnliche Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie existiert. Es sind Rechnungen für verschiedene Funktionale an CO/Cu(111) durchgeführt worden. Dies erlaubte einen zusätzlichen Vergleich von Daten, die ebene Wellen benutzen, und Daten mit lokalen Basissätzen.

5.3.1 Modellierung der Oberflächenadsorption

Das System aus Adsorbat und Oberfläche wurde mit einem Schicht-Modell modelliert. Die fünf Cu-Ebenen sind in einem kubisch flächenzentrierten Gitter und entsprechend den jeweiligen berechneten Gleichgewichtsgitterkonstanten angeordnet (LDA: 3.53 Å, PW91: 3.63 Å B3LYP: 3.70 Å). Das CO-Molekül wird auf der einen Seite des Systems, vertikal zur (111)-Oberfläche angelagert. Alle Berechnungen wurden mit einer Bedeckung von einem Drittel der obersten Schicht durchgeführt. Die Durchführung erfolgte über den Superzellen-Ansatz mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ -Einheitszelle. Das Modell ist somit periodisch in zwei Dimensionen, wird aber nicht in der dritten Dimension fortgeführt. Eine schematische Seitenansicht ist in Abb. 5.3 dargestellt.

Analysiert wurden die vier verschiedenen Adsorptionsplätze: „top“, „bridge“, „hcp hollow“ und „fcc hollow“. Der „top“-Platz entspricht dem Fall, dass sich das CO-Molekül vertikal über einem Cu-Atom der ersten Cu-Schicht befindet. Beim „bridge“-

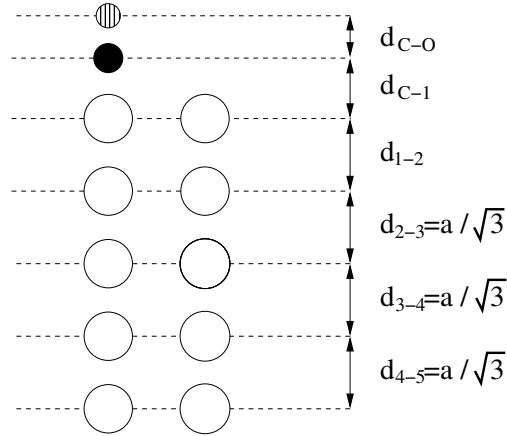


Abb. 5.3: Definition der Geometrie im Schicht-Modell. Die ungefüllten Kreise symbolisieren die Cu-Atome, der schwarze Kreis das C-Atom und der gestreifte Kreis das O-Atom. Die Abstände d entsprechen den Ebenenabständen.

Platz sitzt das CO-Molekül über der Mitte von zwei Cu-Atomen der obersten Schicht. Die zwei unterschiedlichen „hollow“-Plätze lassen sich in einen „hcp“-Fall (das CO-Molekül ist vertikal über einem Cu-Atom der zweiten Cu-Schicht) und einen „fcc“-Fall (das CO-Molekül ist vertikal über einem Cu-Atom der dritten Cu-Schicht) einteilen.

Die oberste Cu-Lage konnte relaxieren, d.h. der Abstand d_{1-2} kann gegenüber den Abständen der Cu-Schichten in dem Festkörper variieren. Alle Abstände d_{C-O} , d_{C-1} und d_{1-2} wurden im Hinblick auf das Minimum der Energie $\frac{1}{2}[E(T) + F(T)]$ optimiert. Eine thermische Verbreiterung der Fermi-Funktion von $0.01 E_h \approx 0.272$ eV wurde angewendet. $E(T)$ ist die totale Energie und die „freie Energie“ $F(T)$ ergibt sich aus der elektronischen Entropie, welche durch die thermische Verbreiterung eingeführt wird [32], siehe Anhang A.3.

5.3.2 Kupfer als Festkörper

Die Struktur und die Kohäsionsenergie (Bindungsenergie) sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die hier berechneten GGA-Werte sind vergleichbar mit denen aus Ref. [137]. Die Gitterkonstante wird mit dem LDA-Funktional unterschätzt und mit dem PW91-Funktional überschätzt, mit dem B3LYP-Funktional sogar ein wenig mehr aufgrund der Beimischung des nicht lokalen Austausches, siehe Abschnitt 4.4. Die berechneten LDA- und PW91-Gitterkonstanten stimmen gut mit vorherigen Berechnungen überein, siehe z. B. Ref. [160]. Die Kohäsionsenergie wird mit dem LDA- und dem PW91-Funktional überschätzt, während das B3LYP-Funktional sie eher unterschätzt. Die Beobachtung, dass das B3LYP-Funktional in Metallen unterbindet, ist konsistent mit vorherigen Ergebnissen, z. B. für Silber [161] und Platin [136]. Dies ist auf die Beimischung des Fock-Austauschs zurückzuführen, da das HF-Verfahren in der Regel unterbindet.

	a (Å)	E_{coh} (eV)	B (GPa)
LDA, diese Arbeit	3.53	4.93	194
PW91, diese Arbeit	3.63	3.884	152
B3LYP, diese Arbeit	3.70	2.892	117
LDA	3.55 [160]	4.29 [162]	172 [160]
GGA	3.67 [160]	3.30 [162]	128 [160]
Experiment	3.604 [163]	3.51 [164]	142 [165]

Tabelle 5.5: Die Grundzustandseigenschaften von reinem Kupfer: die Gitterkonstante a , die Kohäsionsenergie E_{coh} und der Kompressionsmodul B .

Zur Bildung einer Oberfläche in einem Festkörper wird die Oberflächenenergie E_{Ober} benötigt. Für die Berechnung der Oberflächenenergie gibt es zwei Methoden [137]. Zum einen besteht die Möglichkeit der Extrapolation von Rechnungen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Schichten n

$$E_{Ober} = \frac{1}{2} \left[E_{Sch}(n) - [E_{Sch}(n) - E_{Sch}(n-m)] \frac{n}{m} \right] \quad (5.24)$$

und zum anderen die Berechnung mittels der Energie des Festkörpers E_{Fest}

$$E_{Ober} = \frac{1}{2} [E_{Sch}(n) - E_{Fest} \cdot n] . \quad (5.25)$$

Berechnungen mit beiden Methoden wurden durchgeführt und es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede. Die Oberflächenenergie einer Cu(111)-Oberfläche wurde für das LDA-, das PW91- und das B3LYP-Funktional mit 0.76 eV, 0.64 eV und 0.50 eV pro Oberflächenatom bestimmt. Das ist eine angemessene Übereinstimmung mit der Literatur, z. B. mit einem Wert von 0.71 eV pro Oberflächenatom mit der GGA [166]. Die oberste Schicht relaxiert um 0.03 Å nach innen für alle Funktionale. Der Abstand zwischen der ersten und zweiten Cu-Schicht beträgt 2.01 Å (LDA-Funktional), 2.07 Å (PW91-Funktional), und 2.11 Å (B3LYP-Funktional). Die berechnete Relaxation von -1.4 % ist in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Rechnungen (-1.27% [167]) und Experimenten (-1.0±0.4 % [168], -0.3±1 % [169] und -0.7±0.5 % [170]). Die Verschiebung ist konsistent mit der Ladung der äußersten Schicht von 28.97 |e|, so dass die Schicht leicht positiv geladen ist, nämlich +0.03 |e| pro Kupferatom. Der geringe Ladungsunterschied ist ein physikalischer Effekt, da alle Atome im Fall der reinen Cu(111)-Oberfläche den gleichen Basissatz haben. Dies stimmt auch mit der nach innen gerichteten Relaxation einer reinen Ag(111)-Oberfläche, der nach außen gerichteten Relaxation der reinen Pt(111)-Oberfläche und den jeweils dazugehörigen Besetzungsanalysen [136] überein. Die Verschiebung der obersten Schicht reduziert die Oberflächenenergie nur geringfügig, verglichen mit dem System ohne Relaxation.

5.3.3 Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an der Cu(111)-Oberfläche

Die Ergebnisse der Adsorption eines CO-Moleküls an einer Cu(111)-Oberfläche sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Wie erwartet, ergeben das LDA- und PW91-Funktional den falschen Adsorptionsplatz, und zwar „fcc hollow“. In Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen [148–150] (einige mit einer Bedeckung von 1/4) ist die Reihenfolge im Hinblick auf steigende Energie: „fcc“, „hcp“, „bridge“ und „top“. Die relativen Energien stimmen weitestgehend überein, z.B. zwischen „hcp“ und „top“: 0.20 eV (diese Arbeit), 0.10 eV [150], 0.03 eV [150], 0.14 eV [149] oder 0.13 eV [148]. Die berechnete Geometrie stimmt ebenfalls mit vorherigen Rechnungen überein [150]. Die Unterschiede kommen hauptsächlich durch die verschiedenen Bedeckungen zustande (1/4 in Ref. [150] gegenüber 1/3). Die Energieaufspaltungen zwischen „fcc“- „hcp“- und „bridge“-Platz sind bei der LDA ähnlich. Der „top“-Platz ist dagegen nicht so stabil wie die anderen drei Plätze. Die absolute LDA-Bindungsenergie ist größer als die PW91-Bindungsenergie, was aber der generellen Tendenz der LDA zum Überbinden entspricht.

Methode	Platz	d_{C-O} (Å)	d_{C-Cu} (Å)	d_{C-1} (Å)	d_{1-2} (Å)	E_{ads} (eV)
LDA	„hcp hollow“	1.18 (+0.04)	2.01	1.40	2.05 (+0.04)	-1.978
	„fcc hollow“	1.18 (+0.04)	2.00	1.39	2.05 (+0.04)	-2.005
	„bridge“	1.17 (+0.03)	1.94	1.48	2.06 (+0.05)	-1.861
	„top“	1.15 (+0.01)	1.81	1.81	2.00 (-0.01)	-1.576
PW91	„hcp hollow“	1.18 (+0.03)	2.07	1.44	2.12 (+0.05)	-1.262
	„fcc hollow“	1.18 (+0.03)	2.06	1.43	2.12 (+0.05)	-1.305
	„bridge“	1.18 (+0.03)	2.00	1.54	2.11 (+0.04)	-1.174
	„top“	1.16 (+0.01)	1.87	1.87	2.08 (+0.01)	-1.060
B3LYP	„hcp hollow“	1.16 (+0.02)	2.19	1.58	2.14 (+0.03)	-0.414
	„fcc hollow“	1.16 (+0.02)	2.18	1.57	2.14 (+0.03)	-0.438
	„bridge“	1.16 (+0.02)	2.09	1.63	2.13 (+0.02)	-0.454
	„top“	1.15 (+0.01)	1.93	1.93	2.09 (-0.02)	-0.568

Tabelle 5.6: Adsorption von Kohlenstoffmonoxid an der Cu(111)-Oberfläche für das LDA-, das PW91- und das B3LYP-Funktional. Alle Abstände zwischen den Ebenen entsprechen den in Abb. 5.3, außer d_{C-Cu} (Abstand zwischen C und dem nächsten Cu-Atom). Die Werte mit Klammern in der Spalte d_{C-O} sind die Differenzen zu den entsprechenden Abständen des freien CO-Moleküls (LDA: 1.14 Å; PW91: 1.15 Å; B3LYP: 1.14 Å). In der Spalte d_{1-2} beziehen sich die Werte mit Klammern auf d_{1-2} der reinen Cu(111)-Oberfläche (LDA: 2.01 Å; PW91: 2.07 Å; B3LYP: 2.11 Å). Die Adsorptionsenergie wird pro CO-Molekül angegeben und mittels $E_{ads} = E_{CO/Cu(111)} - E_{CO} - E_{Cu(111)}$ berechnet.

In dem Fall des „top“-Platzes wurde der Einfluss von zusätzlichem „buckling“² überprüft. Es ergibt sich eine geringe nach außen gerichtete Verschiebung des Cu-Atoms von 0.01 Å zum direkt darüberliegenden C-Atom. Die Energie wurde um 1 meV abgesenkt, so dass dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Die Reihenfolge der Plätze unter Verwendung des B3LYP-Funktional ist „top“, „bridge“, „fcc“ und „hcp“. Der Platz mit der geringsten Energie ist der „top“-Platz mit einer relativen Energie zu „hcp“ von 0.15 eV. Dies entspricht ungefähr einer PW91+*U*-Rechnung (0.17 eV [150], mit $U = 1.25$ eV).

Ein Bild zur Beschreibung der CO-Adsorption an Metalloberflächen ist das Blyholder-Modell [173]. Es basiert auf dem Prozess der Ladungsumschichtung. Zunächst gibt das CO-5 σ -Orbital Ladung an die Cu-Oberfläche ab, was auch Aufnahmeprozess genannt wird. Später wird die Ladung zum 2 π^* -Orbital (LUMO) zurückgegeben, was als Rückgabeprozess bezeichnet wird. Der CO-Zustand hybridisiert mit den Metall-Zuständen, was zur Bindung des Moleküls führt. Es wurde vorgeschlagen, die Bindungsenergie allgemein durch Parameter wie die Position von HOMO und LUMO, die Position der Metallzustände sowie durch Hybridisierungs- und Orthogonalisierungsmatrixelemente für ein breites Spektrum an Substraten zu beschreiben [158]. Wenn Adsorptionsplätze für dasselbe Substrat verglichen werden, ist eine weitere Vereinfachung möglich. Die entscheidenden eingehenden Größen sind dann die Lücke zwischen HOMO und LUMO sowie die Lage von HOMO und LUMO relativ zur Fermi-Energie [157,159]. Ein Unterschied in dieser Größe führt in Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz zu unterschiedlichen Bindungsenergien. Es wurde gezeigt, dass die falsche Vorhersage des Adsorptionsplatzes für die Pt(111)-Oberfläche durch das PW91-Funktional aufgrund der kleineren Lücke und somit der näheren Lage von HOMO und LUMO zur Fermi-Energie zustande kommt [136,157,159]. Außerdem ist der Rückgabeprozess auf dem „fcc“-Platz stärker als auf dem „top“-Platz. Folglich ist im Fall einer Pt(111)-Oberfläche die Aufnahme und Rückgabe energetisch günstiger, wenn die Bandlücke kleiner ist. Da der Rückgabeprozess der wichtigste Prozess während der Adsorption ist, wird durch eine zu kleine Bandlücke der „fcc“-Platz bevorzugt. Das steht im Gegensatz zum B3LYP-Funktional, wo die Bandlücke größer ist und somit HOMO und LUMO weiter von der Fermi-Energie entfernt liegen. Infolgedessen liefert das B3LYP-Funktional die richtige Platz-Präferenz.

Abb. 5.4 zeigt die projizierte Zustandsdichte. Die scharfen Strukturen beziehen sich von niedrigen zu hohen Energien gehend auf das 4 σ -Orbital, das 5 σ -Orbital und das 1 π -Orbital. Es gibt einige breite Zustände unterhalb der Fermi-Energie, die im wesentlichen Cu-Zustände sind, da das Kupfer teilweise auch die CO-Basisfunktionen mitbenutzt. Schließlich gibt es noch eine breite Struktur oberhalb der Fermi-Energie.

²Als „buckling“ wird die Verschiebung von einzelnen Oberflächenatomen bezeichnet. Das adsorbierte Molekül verändert die Position einzelner Atome der Oberfläche in dem Festkörper. Für den „top“-Platz tritt dieser Effekt am stärksten auf [171,172].

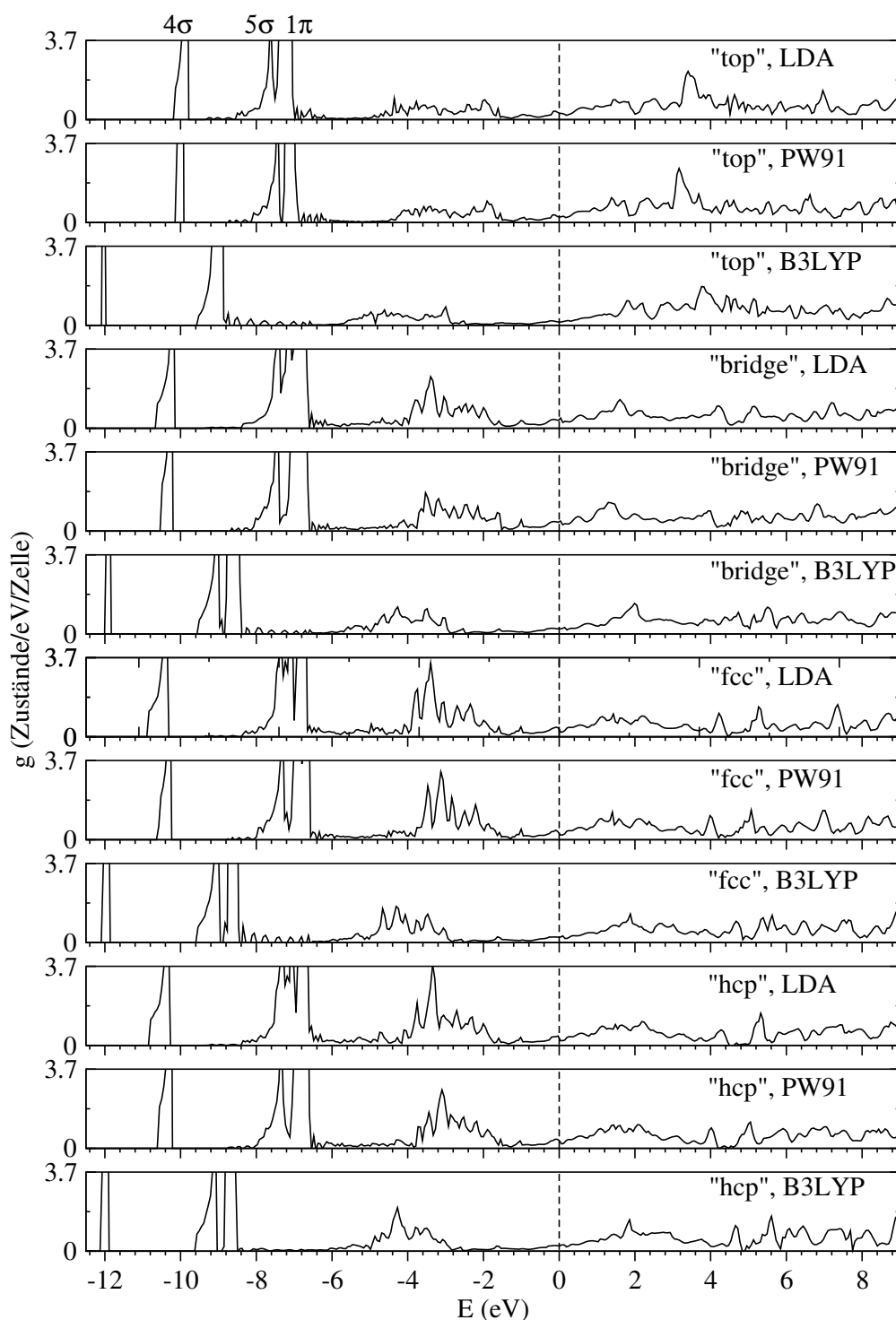


Abb. 5.4: Zustandsdichte projiziert auf das CO-Molekül für „top“- , „bridge“- , „fcc“- und „hcp“-Platz (Funktionale: LDA, PW91 und B3LYP). Die Fermi-Energie wurde auf Null verschoben und wird durch die gestrichelte Linie markiert. Die zu den 4σ -, 5σ - und 1π -Orbitalen des CO-Moleküls korrespondierenden Strukturen sind gekennzeichnet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die höchsten besetzten Orbitale für alle Plätze beim LDA- und beim PW91-Funktional dichter an der Fermi-Energie liegen als beim B3LYP-Funktional. Obwohl es schwierig ist, das $2\pi^*$ -Orbital zu identifizieren, ist offensichtlich, dass die Merkmale der unbesetzten Zustände (kleine Maxima und Minima), beim LDA- und beim PW91-Funktional im Vergleich mit dem B3LYP-Funktional weniger oberhalb der Fermi-Energie liegen. Deshalb kann das zuvor betrachtete Argument auch auf den Fall von CO/Cu(111) angewendet werden.

Das Auftreten von Cu-Zuständen in der projizierten Zustandsdichte ist im Einklang mit der BSSE-Korrektur³ von Kupfer, weil die Cu-Atome zum Teil den Basissatz des CO-Moleküls nutzen. Dieser Anteil wird in der projizierten Zustandsdichte gezeigt. Eine andere Darstellung ergibt sich beim Platin [136], da im Fall von Pt-Basissätze mit diffuseren Exponenten am Pt-Platz benutzt werden konnten und somit die CO-Basisfunktionen kaum von Platin genutzt wurden.

Um diesen Standpunkt zu bestätigen, wurde für das Kohlenstoffmonoxid eine Besetzungsanalyse nach Mulliken durchgeführt, siehe Tabelle 5.7. Dies kann als die Integration der projizierten Zustandsdichten bis zur Fermi-Kante interpretiert werden. Die wesentlichen valenzartigen Molekülorbitale vom CO-Molekül sind das 5σ -Orbital (größtenteils C_{2s}, C_{2p_z}), das 1π -Orbital (größtenteils $C_{2p_x, p_y}, O_{2p_x, p_y}$), das 4σ -Orbital (größtenteils O_{2s}, O_{2p_z}) und das antibindende $2\pi^*$ -Orbital ($C_{2p_x, p_y}, O_{2p_x, p_y}$). Es sollte erwähnt werden, dass die Genauigkeit der Werte in Tabelle 5.7 (2 Dezimalstellen) vor allem dann sinnvoll ist, wenn zwei Plätze verglichen werden, da der Basissatz für das ganze System identisch ist (Cu-, C- und O-Basissatz). Andererseits wäre es sicherlich bedenklich, die zweiten Dezimalstellen der Ladungen von CO/Cu(111) und CO/Pt(111) zu vergleichen.

Das CO-Molekül hat die kleinste Gesamtladung, wenn es auf dem „top“-Platz adsorbiert wird. Das ist konsistent zur Bindungslänge, die für den „top“-Platz am kürzesten ist. Die anderen Plätze weisen etwas mehr Ladung auf, wodurch bei ihnen ein antibindendes Orbital besetzt ist und somit die Bindungslänge vergrößert wird. Der „fcc“- und der „hcp“-Platz haben etwa die gleiche Ladung. Beim Vergleich der Funktionalen zeigt sich, dass die CO-Moleküle auf den „hollow“-Plätzen für das LDA- und das PW91-Funktional eine größere Ladung haben. Dies lässt sich im Falle des LDA- und des PW91-Funktionalen auf das dichter an der Fermi-Energie liegende LUMO zurückführen. Dadurch ist die Ladungsrückgabe mit diesen Funktionalen einfacher. Der entscheidende Punkt ist, dass für den „top“-Platz die p_x - und p_y -Ladung, d.h. die Ladung in den 1π - und $2\pi^*$ -Orbitalen, kleiner ist. Mit dem LDA- und dem PW91-Funktional, wo das LUMO dichter an der Fermi-Energie liegt, ist es einfacher, Ladung in das $2\pi^*$ -Orbital zu geben; oder genauer: Eine Hybridisierung zwischen den Cu-Zuständen und

³BSSE („basis set superposition error“) entsteht für eine Atomsorte in dem System durch die unphysikalische Mitbenutzung von Basisfunktionen anderer Atomsorten. Dadurch kann die Energie reduziert werden. Bei der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Cu(111) wurde der Fehler korrigiert, für die detaillierten Beschreibung siehe [174].

Platz	Ladung, in $ e $				C total	O total	CO total
	C		O				
	$s + p_z$	$p_x + p_y$	$s + p_z$	$p_x + p_y$			
LDA							
„hcp hollow“	4.39	1.69	5.27	2.91	6.14	8.21	14.35
„fcc hollow“	4.37	1.69	5.26	2.91	6.12	8.21	14.32
„bridge“	4.33	1.65	5.26	2.91	6.05	8.20	14.25
„top“	4.32	1.52	5.24	2.93	5.90	8.20	14.10
PW91							
„hcp hollow“	4.45	1.66	5.25	2.93	6.17	8.21	14.38
„fcc hollow“	4.43	1.66	5.24	2.93	6.15	8.20	14.36
„bridge“	4.36	1.61	5.23	2.93	6.03	8.20	14.23
„top“	4.38	1.48	5.23	2.94	5.92	8.22	14.13
B3LYP							
„hcp hollow“	4.41	1.50	5.22	2.96	5.97	8.22	14.18
„fcc hollow“	4.40	1.50	5.22	2.96	5.97	8.21	14.18
„bridge“	4.43	1.48	5.26	2.96	5.97	8.25	14.21
„top“	4.46	1.36	5.25	2.97	5.88	8.26	14.14
freies CO-Molekül, LDA (d_{C-O} =1.14 Å)							
	4.56	1.03	5.41	2.91	5.65	8.35	14.00
freies CO-Molekül, PW91 (d_{C-O} =1.15 Å)							
	4.55	1.02	5.41	2.92	5.63	8.37	14.00
freies CO-Molekül, B3LYP (d_{C-O} =1.14 Å)							
	4.55	0.99	5.42	2.95	5.60	8.40	14.00

Tabelle 5.7: Projizierte Orbitalladung von Kohlenstoffmonoxid auf verschiedenen Adsorptionsplätzen. Es ist zu beachten, dass die Ladung der d -Basisfunktionen im Wesentlichen konstant ist (ca. $0.1 |e|$ für das Molekül) und nicht gezeigt wird.

dem $2\pi^*$ -Orbital wird bevorzugt, wenn dieses Orbital näher an der Fermi-Energie liegt. Folglich ist die Ladungsrückgabe beim LDA- und beim PW91-Funktional energetisch bevorzugt, was der Grund für die falsche Platz-Präferenz bei diesen Funktionalen ist. Ein einfacher Vergleich mit dem freien CO-Molekül verifiziert auch das Blyholder-Modell sowie das Donator-Akzeptor-Modell: Die Ladung in den s - und p_z -Orbitalen ist reduziert und die Ladung von p_x - und p_y -Orbitalen erhöht sich.

Die Präferenz des „top“-Platzes mit dem B3LYP-Funktional ist in Übereinstimmung mit Messungen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ -Struktur [140, 143]. Auch die berechnete Bindungslänge von 1.93 Å für den C-Cu-Abstand und der erste Cu-Cu-Ebenenabstand

von 2.09 Å stimmen hervorragend mit den experimentellen Daten von 1.91 Å und 2.07 Å [142] überein. Die experimentell bestimmte Bindungsenergie liegt im Bereich von -0.49 eV [141] und -0.46 eV [139]. Infolge der Unterbindung des B3LYP-Funktional für Metalle [161] ist die berechnete Adsorptionsenergie niedriger (nach Anwendung der BSSE-Korrektur).

Die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid auf Cu(111) wurde mit drei Funktionalen analysiert: dem LDA-, dem PW91- und dem B3LYP-Funktional. Die LDA- und die PW91-Ergebnisse stimmen mit vorherigen DFT-Studien überein. Als energetische Reihenfolge der Adsorptionsplätze ergab sich „fcc“, „hcp“, „bridge“ und „top“. Es wird also der „fcc“-Platz als Adsorptionsplatz bevorzugt, in Widerspruch zum Experiment, in dem der „top“-Platz der Adsorptionsplatz ist. Berechnungen mit dem B3LYP-Funktional ergeben den „top“-Platz, ebenso PW91+*U*-Rechnungen [150]. Die Verbesserung der Lücke zwischen HOMO und LUMO kann über diese zwei Wege erfolgen und zeigt die Wichtigkeit des nicht lokalen Austausches.

Die berechnete Geometrie ist in Übereinstimmung mit dem Experiment [142]. Mit Hilfe der projizierten Zustandsdichte und der Besetzungsanalyse nach Mulliken konnten diese Ergebnisse die Erklärung aus Ref. [157] unterstützen. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO ist mit dem LDA- und PW91-Funktional kleiner als mit dem B3LYP-Funktional. HOMO und LUMO befinden sich dichter an der Fermi-Energie. Somit, entsprechend dem Blyholder-Modell, favorisieren das LDA- und das PW91-Funktional die Ladungsverschiebung des 5σ -Orbitals und besonders die Ladungsrückgabe zum $2\pi^*$ -Orbital. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Ladungsrückgabe einen großen Einfluss auf den Adsorptionsprozess hat und für die „hollow“-Plätze größer ist, bevorzugen das LDA- und das PW91-Funktional die „hollow“-Plätze. Im Vergleich dazu unterstützt das B3LYP-Funktional die Ladungsrückgabe weniger und bevorzugt somit den „top“-Platz als Adsorptionsplatz. Die Adsorption von Kohlenmonoxid an einer Cu(111)-Oberfläche ist ein Beispiel, bei dem durch den Einsatz des B3LYP-Funktional ein Modell bestätigt werden konnte. Die Verwendung des B3LYP-Funktional bzw. die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches verbesserte die Beschreibung der entscheidenden Anregungslücke, die Position von HOMO und LUMO.

Kapitel 6

Ergebnisse der Studien für FeSi

Die Frage, wie die theoretisch ermittelten Werte der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von FeSi durch den nicht lokalen Austausch beeinflusst werden, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden. Eine zentrale Rolle spielt dabei der Vergleich zwischen dem Austausch und den Korrelationseffekten, die durch die verschiedenen Verfahren in diesem System verursacht werden. Ein Vergleich zwischen den Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und dem HF-Verfahren ist dabei sehr hilfreich, um die Konsequenzen der bereits beschriebenen Möglichkeiten zur Lösung des Vielteilchenproblems zu illustrieren. Der detaillierte Vergleich der Ergebnisse mit den experimentellen Untersuchungen erfolgt in Kapitel 8. Im folgenden Kapitel werden neben der Präsentation der Ergebnisse die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Verfahren erläutert.

Dazu werden zunächst die Ergebnisse für die elektronischen Eigenschaften bei fester Geometrie verglichen. Für alle Verfahren wurden die Parameter wie Gitterkonstante und interne Koordinaten aus Ref. [20] verwendet. Die Geometrie ist der experimentell bestimmten Geometrie sehr ähnlich. Die Ergebnisse beschränken sich zunächst auf den unmagnetischen Grundzustand. In Abschnitt 6.2 erfolgt eine Betrachtung der Geometrieoptimierung ohne Spinpolarisation. Weiterhin werden die elektronischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften von FeSi in Abhängigkeit von der Gitterkonstante untersucht. Der auftretende Metall-Isolator-Übergang wird auch in Hinblick auf den Einfluss der Korrelationen und des nicht lokalen Austausches in Abschnitt 6.3 näher betrachtet.

Alle Rechnungen für FeSi wurden mit der optimierten Basis entsprechend Abschnitt 5.2.2 und Anhang A.5 durchgeführt. Der reziproke Raum wurde in $16 \times 16 \times 16$ Gitterpunkte eingeteilt. Bei allen DFT-Verfahren wurde eine thermische Verbreiterung von $T_{\text{SMEAR}} = 0.01E_h \approx 0.272$ eV angewendet. Der Grund für die Verwendung und der Einfluss der thermischen Verbreiterung sind in Anhang A.3 zu finden. Die numerische Integration wurde mit einem vergrößerten Gitter von 75 radialen Punkten und 434 Winkelpunkten durchgeführt.

6.1 Vergleich der Verfahren

Um die verschiedenen Verfahren und Funktionale miteinander vergleichen zu können, wurde die Geometrie festgehalten, d.h. die Anordnung der Atome ist für die DFT-Rechnungen sowie das HF-Verfahren identisch. Dadurch kann zunächst der Einfluss der Geometrie auf z.B. die Bandstruktur ausgeschlossen werden, so dass auftretende Unterschiede von den Methoden abhängen. Für die Rechnungen wurden die internen Koordinaten $u_{Fe} = 0.1358$ und $u_{Si} = 0.844$ bei einer Gitterkonstante $a = 4.493$ Å verwendet [20]. Das nächste Si-Atom ist dabei 2.271 Å vom Eisen entfernt, die übernächsten drei Si-Atome 2.352 Å und weitere drei Si-Atome liegen bei 2.519 Å. Die nächsten sechs Fe-Nachbarn haben einen Abstand von 2.755 Å. Die Resultate der Besetzungsanalyse nach Mulliken sowie die Größe der Bandlücke für die nicht magnetischen Zustände sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

	Δ_{ind} (eV)	Fe <i>sp</i> (<i>e</i>)	Fe <i>d</i> (<i>e</i>)	Fe total (<i>e</i>)	Si total (<i>e</i>)
LDA	0.125	19.53	7.12	26.64	13.36
GGA	0.149	19.51	7.09	26.60	13.40
B3LYP	1.472	19.23	7.17	26.40	13.60
HF	6.140	19.42	6.93	26.36	13.65

Tabelle 6.1: Ergebnisse der verwendeten Methoden für eine Gitterkonstante von $a = 4.493$ Å mit den internen Koordinaten $u_{Fe} = 0.1358$ und $u_{Si} = 0.844$. Die indirekte Bandlücke Δ_{ind} , die totale Ladung des Eisens und des Siliziums sowie die Ladung der *d*-Basisfunktion und *sp*-Basisfunktion des Eisens sind dargestellt. Die Ladungen ergeben sich aus einer Besetzungsanalyse nach Mulliken.

Bei dieser festen Geometrie wurden Rechnungen sowohl mit als auch ohne Spinpolarisation durchgeführt. LDA und GGA ergeben einen unmagnetischen, nicht leitenden Grundzustand. Mit dem B3LYP-Funktional wird ein zusätzlicher metallischer magnetischer Zustand gefunden, der mit dem unmagnetischen, nicht leitenden Grundzustand fast entartet ist. Die Energiedifferenz beträgt ca. 0.01 eV. Für das HF-Verfahren konnten bei dieser Gitterkonstante die Rechnungen mit Spinpolarisation nicht zur Konvergenz gebracht werden, so dass die Frage des Grundzustandes nicht eindeutig beantwortet werden kann. Die Schwierigkeiten im Konvergenzverhalten sind auf die kleine Gitterkonstante zurückzuführen. Bei allen Verfahren ist eine indirekte Bandlücke zu beobachten. Die größte Bandlücke ergibt sich mit dem HF-Verfahren, gefolgt vom B3LYP-Funktional und schließlich, mit leicht unterschiedlichen Werten, das PW91- und das LDA-Funktional. Ein Vergleich der LDA-Ergebnisse mit der Bandlücke aus anderen Rechnungen [20] ergibt einen Unterschied von 0.015 eV. Die LDA- und die PW91-Ergebnisse liegen in der Nähe der experimentell bestimmten Werte $\Delta_{ind} \sim 0.1$ eV. Normalerweise unterschätzen die LDA und die GGA die Bandlücke, auch „Bandlücken-

problem“ genannt. Die Ursache für die gute Übereinstimmung wird in Abschnitt 6.1.2 untersucht. Die generell starke Überschätzung der Bandlücke mit dem HF-Verfahren ist bekannt, wobei die zusätzliche Berücksichtigung von Abschirmungseffekten die Bandlücke verkleinern würde [175].

Aufgrund des geringen Ladungstransfers vom Silizium zum Eisen (Tabelle 6.1) kann das System FeSi als kovalent gebundenes System betrachtet werden. Auch die Analyse des Orbitalüberlapps deuten auf eine kovalente Bindung hin. Bei ionischen Kristallen ist kein Orbital-Überlapp der nächsten Nachbarn zu beobachten, die Überlapp-Population ist praktisch Null. Für FeSi ergeben sich endliche Werte in der Größenordnung von $0.2 |e|$.

6.1.1 Die Ladungsdichte

Zum Vergleich der verschiedenen Verfahren insbesondere bietet sich die Ladungsdichte an. Die berechnete Ladungsdichte ist in allen Verfahren eine Näherung der tatsächlichen, und je nachdem wie gut die berechnete Ladungsdichte das reale System beschreibt, ist das entsprechende Verfahren eine gute Näherung des Grundzustandes. Über die Bereiche zwischen den Atomen können Schlüsse bezüglich Ladungsverteilung bzw. Ladungsumverteilung gezogen werden, z.B. ergibt sich eine Konzentration von Ladung entlang kovalenter Bindungen. Deshalb sind besonders Schnitte der Ladungsdichte entlang von Ebenen, die beide Atomsorten enthalten, von Bedeutung. In Abb. 6.1 ist ein solcher Schnitt der Ladungsdichte exemplarisch dargestellt.

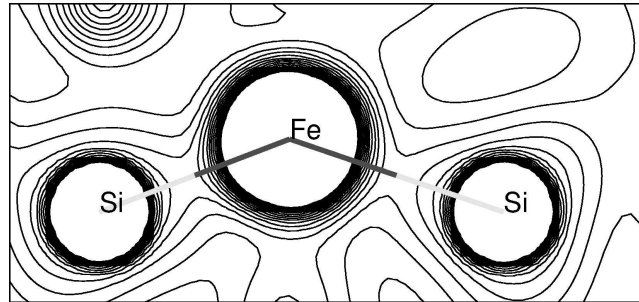


Abb. 6.1: Ladungsdichte für FeSi berechnet mit LDA in der Umgebung eines Fe-Atoms. Die Ladungsdichte ist in der Ebene, die von den abgebildeten Atomen aufgespannt wird, dargestellt und entspricht einem Schnitt durch die räumliche Ladungsdichte. Das Si-Atom rechts unten ist ein überübernehmender Nachbar vom Eisen mit $d_{Fe-Si} = 2.519 \text{ \AA}$. Das andere Si-Atom liegt zusammen mit dem Fe-Atom auf einer Linie entlang der $[111]$ -Richtung und ist der nächste Nachbar vom Eisen mit $d_{Fe-Si} = 2.271 \text{ \AA}$. An den Kernen ist die Ladungsdichte am höchsten. Die Ladungsdichte variiert von 0 bis $0.2 |e|/a_0^3$, wobei der Abstand zwischen den Linien $0.01 |e|/a_0^3$ beträgt. a_0 ist der Bohrsche Atomradius. Die Verbindungslinie zwischen den Kernen ändert bei halber Entfernung die Graustufe.

Beim Vergleich der absoluten Ladungsdichten sind die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten nicht besonders gut erkennbar, so dass die Darstellung der Ladungsdichte-Differenzen vorteilhafter ist. Für die verschiedenen Verfahren sind die wichtigsten Kombinationen möglicher Differenzen in Abb. 6.2 dargestellt. Es wurden dabei solche Ebenen berücksichtigt, in denen sich jeweils ein Fe-Atom mit seinen nächsten und (über)übernächsten Si-Nachbarn befindet. Dadurch werden die Unterschiede der verwendeten Verfahren in der Beschreibung der Ladungsverteilung ersichtlich.

Die Unterschiede zwischen den Ladungsverteilungen mit dem LDA- und dem PW91-Funktional sind eher gering. Änderungen treten dabei nur in der Nähe der Atomkerne auf. Dies ist auf die Gradientenkorrekturen des PW91-Funktional zurückzuführen, da am Kern die Dichten sehr groß sind, sich die dazu gehörigen Gradienten stärker ändern und vom PW91-Funktional berücksichtigt werden. Wegen der gleichen Beschreibung des zwischenatomaren Bereichs durch das LDA- und das PW91-Funktional sind die Ladungsdichte-Differenzen bezüglich der LDA ausreichend. Wie erwartet treten die größten Unterschiede bei der Differenz zwischen der LDA und dem HF-Verfahren auf – bei dem Vergleich von einem Verfahren, das den nicht lokalen Austausch vollständig vernachlässigt (LDA) und einem, das keine Korrelationen beinhaltet (HF-Verfahren). Die LDA ergibt eine größere Ladungsdichte zwischen Eisen und Silizium. Dies spricht für eine kovalentere Bindung, ein stärker delokalisiertes Bild. Der stärkere kovalente Charakter ist auf den größeren Orbital-Überlapp von Eisen und Silizium zurückzuführen. Die Überlapp-Population ist in der LDA größer als mit dem HF-Verfahren. Die Fe-Zustände sind beim HF-Verfahren stärker lokalisiert, so dass der Überlapp der Orbitale wesentlich kleiner ausfällt.

In der LDA wird Ladung in die d -Orbitale, die zwischen den beiden Verbindungslinien (Fe-Si) liegen, verschoben. Dies ist mit der Besetzungsanalyse nach Mulliken konsistent. Die LDA erzeugt eine größere Ladung in den Fe- d -Bändern als das HF-Verfahren. Der schwach unsymmetrische Verlauf der Ladungsdichte zwischen Eisen und dem (über)übernächsten Si-Nachbarn ist auf den Einfluss anderer in der Nähe liegender Fe-Atome zurückzuführen. Das HF-Verfahren und die LDA beschreiben die Ladungsdichte um die Atomkerne unterschiedlich, bei den Si-Atomen sind nur die Werte verschieden, nicht aber die räumliche Form. Bei den Fe-Atomen hingegen ist auch eine Verschiebung der Ladung in unterschiedliche d -Orbitale zu erkennen. Beim Vergleich von LDA- und B3LYP-Funktional sind kaum Veränderungen im zwischenatomaren Bereich zu sehen, aber Unterschiede in der Ladungsdichte um das Fe-Atom und direkt am Si-Atom. Änderungen im zwischenatomaren Bereich treten in der Differenz von B3LYP-Funktional und HF-Verfahren in der Nähe des Fe-Atoms auf, die jedoch nicht so stark ausgeprägt sind wie bei der Differenz von LDA und HF-Verfahren.

Die Berücksichtigung der Korrelationen in der LDA bzw. in dem PW91-Funktional führt zu einem stärker ausgeprägten kovalenten Charakter der Bindungen zwischen Eisen und Silizium. Die Unterschiede in der Ladungsdichte um die Fe-Atome sind

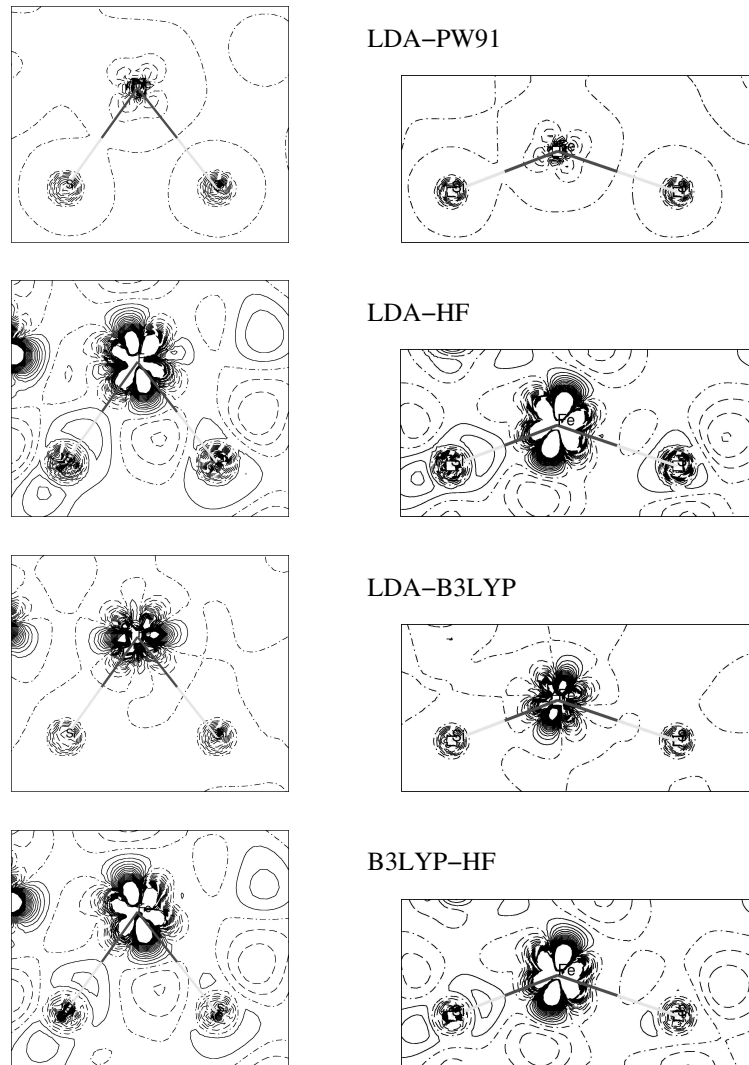


Abb. 6.2: Ladungsdichte-Differenzen für FeSi in der Umgebung eines Fe-Atoms. Die Differenzen ergeben sich aus der Subtraktion der berechneten Ladungsdichten, z. B. ergeben sich die Abbildungen „LDA-PW91“ aus $\rho_{LDA} - \rho_{PW91}$. Eine durchgezogene Linie entspricht positiven, eine gestrichelte negativen Werten und die punkt-gestrichelten Linien dem Wert 0 $|e|/a_0^3$. Die Ladungsdichte-Differenzen sind in einem Bereich von -0.1 bis 0.1 $|e|/a_0^3$ dargestellt. Die Schrittweite zwischen den Linien beträgt 0.005 $|e|/a_0^3$. Ungefähr in der Mitte jedes Graphen ist das Fe-Atom positioniert. In der linken unteren Ecke der Graphen befindet sich das am nächsten liegende Si-Atom, welches auf der [111]-Richtung des Kristalls liegt. Die Ladungsdichte-Differenz ist in der von den drei Atomen (Fe, Si, Si) aufgespannten Ebene dargestellt und entspricht einem Schnitt durch die räumliche Ladungsdichte-Differenz. In der linken Spalte geht der Schnitt durch den übernächsten Nachbarn (Si-Atom mit $d_{Fe-Si} = 2.352$ Å) und in der rechten Spalte durch den überübernächsten Nachbarn (Si-Atom mit $d_{Fe-Si} = 2.519$ Å) von Eisen. Die Verbindungslinie zwischen den Kernen ändert bei halber Entfernung die Graustufe.

am offensichtlichsten. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Verfahren liegen in der Beschreibung der Fe-*d*-Orbitale. Eine Analyse der Zustandsdichte und des Eigenwertspektrums des Einteilchen-Hamilton-Operators ermöglicht weitere Interpretationen und die Beschreibung von FeSi mit vereinfachten physikalischen Modellen.

6.1.2 Die Bandstruktur und die Zustandsdichte

Aufgrund der verschiedenen Ladungsdichten treten auch in der Bandstruktur charakteristische Unterschiede zwischen den verwendeten Verfahren auf, siehe Abb. 6.3. Diese Unterschiede sind die Ursache für die Abhängigkeit der Bandlücke von dem verwendeten effektiven Einteilchen-Modell. Das LDA- und das PW91-Funktional ergeben beide einen kleinen Wert, während das HF-Verfahren die Lücke sehr stark überschätzt. Diese Überschätzung ist bekannt von konventionellen Halbleitern wie Silizium und ist auf das Fehlen der Abschirmung zurückzuführen.

Die mit dem B3LYP-Funktional berechnete Bandlücke von ca. 1.5 eV liegt zwischen dem Wert der LDA und des HF-Verfahrens. Dies ist zu erwarten, da das B3LYP-Funktional im Wesentlichen die LDA um den nicht lokalen Austausch erweitert. Dennoch überrascht dieser schlechte Wert auf den ersten Blick, da das B3LYP-Funktional in vielen korrelierten Materialien erfolgreich eingesetzt wurde. Spekulativ gesehen könnte dieses Versagen des B3LYP-Funktional in einem Halbleiter mit schmaler Bandlücke auf Reste einer falschen Fermi-Kanten-Singularität hindeuten, welche auftreten, wenn das HF-Verfahren für Metalle angewendet wird. Diese Resultate widerlegen die Vermutung, dass ein Einteilchen-Bild auf dem Niveau des B3LYP-Funktional einen besseren Wert für die Bandlücke liefert als die LDA.

Wie in Abb. 6.3 (rechte Spalte) zu sehen ist, unterscheiden sich die PW91- und LDA-Bandstrukturen nur unwesentlich. Am R-Punkt ist die Kristallfeldaufspaltung der *d*-Elektronen, wie in Abschnitt 3.1 erläutert, zu sehen. In der C_3 -Symmetrie spalten die fünf *d*-Orbitale in zwei 2-fach entartete Bänder und in ein 1-fach entartetes Band auf. Infolge der vergrößerten Einheitszelle mit Fe_4Si_4 spalten die *d*-Orbitale in jeweils zwei 8-fach entartete Bänder unterhalb der Bandlücke und in ein 4-fach entartetes Band oberhalb der Bandlücke auf. Die Bandlücke am R-Punkt folgt aus der Kristallfeldaufspaltung der *d*-Orbitale. Die geringe Aufspaltung an den eigentlich entarteten Stellen ist auf die thermische Verbreiterung T_{SMEAR} zurückzuführen, für Details siehe Anhang A.3.

Die unterschiedlichen Ladungsdichten (Abb. 6.2) im Ortsraum spiegeln sich bei der Darstellung der Bandstruktur im Impulsraum wider. Das Maximum des Valenzbandes tritt beim LDA- und beim PW91-Funktional in der Γ -X-Richtung auf, beim HF-Verfahren und B3LYP-Funktional in der Richtung Γ -R. Aufgrund der Beimischung von nicht lokalem Austausch im B3LYP-Funktional verbreitern sich einige Bänder. Bei der HF-Bandstruktur treten gravierende Unterschiede auf, die Bandlücke wird riesig, die Bänder werden teilweise stark verbreitert und die zu erwartende Kristallfeldaufspal-

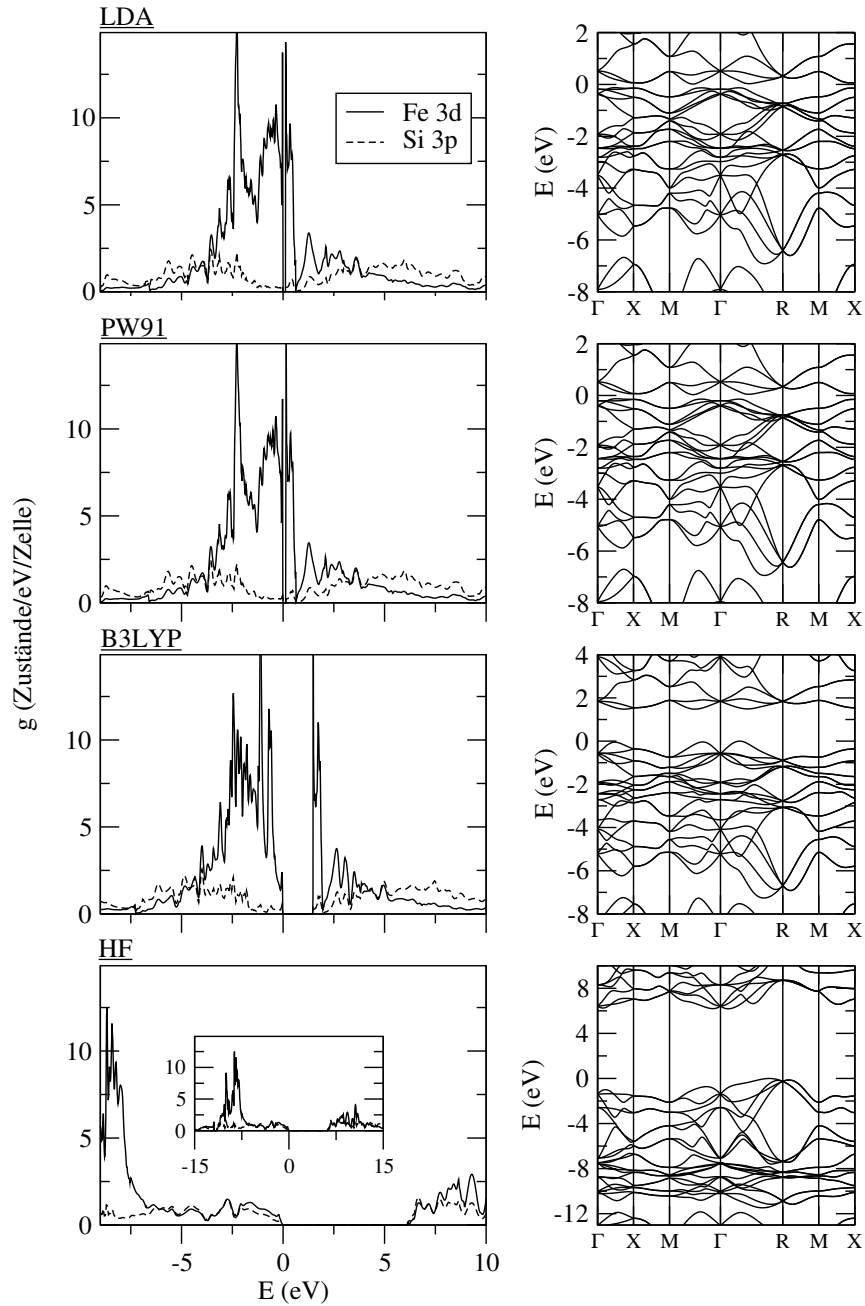


Abb. 6.3: Darstellung der projizierten Zustandsdichte und der Bandstruktur für FeSi ($a = 4.493 \text{ \AA}$, $u_{Fe} = 0.1358$, $u_{Si} = 0.844$). Die totale Energie E ist für jedes Verfahren relativ zur oberen Valenzbandkante aufgetragen. Die Graphen auf der linken Seite zeigen die projizierte Zustandsdichte g der Fe- d -Basisfunktion (durchgezogene Linie) und der Si- sp -Basisfunktion (gestrichelt). Im unteren Graph (HF) ist zum besseren Vergleich zusätzlich die projizierte Zustandsdichte für einen größeren Wertebereich dargestellt. Die rechte Seite zeigt die aus den Einteilchen-Wellenfunktionen erhaltene Bandstruktur relativ zur oberen Valenzbandkante entlang der Hochsymmetriepunkte (Γ , R, M, X).

tung am R-Punkt stellt sich nicht ein. Oberhalb der Bandlücke sind am R-Punkt vier Bänder entartet, gefolgt von zwei 4-fach entarteten Bändern unterhalb der Bandlücke und einem fast 8-fach entarteten Band darunter. Die Ursache für diese Effekte ist in der fehlenden Abschirmung zu finden, da im HF-Verfahren nur der Austausch berücksichtigt wird, jedoch keine Korrelationen. Dies führt zu einer unterschiedlichen Platzierung der Bänder, insbesondere der d -Bänder, und einem stärkeren Einfluss der Si- p -Bänder.

Die Unterschiede in der elektronischen Struktur stehen in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Eigenschaften der Fe- d -Zuständen, deren Breite und Platzierung. Über die Projektion der Zustandsdichte kann der Einfluss der verschiedenen Verfahren auf die Fe- d - und Si- p -Zustände untersucht werden. Durch die projizierte Zustandsdichte (Abb. 6.3 linke Spalte) ergibt sich die Vermutung, dass die p - und d -Bänder an der Bandkante durch das HF-Verfahren stark hybridisieren. Dies wird in Abschnitt 6.1.4 näher beleuchtet. Bei der Verwendung des LDA- und des PW91-Funktional sind um die Bandlücke hauptsächlich Fe- d -Zustände zu finden, während beim B3LYP-Funktional der Anteil der d -Zustände direkt an der Bandkante abnimmt und sehr wenige Si- p -Zustände beigemischt werden. Die Zustandsdichte beim HF-Verfahren lässt in einem Bereich von 5 eV unterhalb der Bandkante eine Hybridisierung von Si- p - und Fe- d -Zuständen vermuten. Erst bei -10 eV sind ausgeprägte schmale Fe- d -Zustände zu beobachten. Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass das LDA- und das PW91-Funktional, welche nur geringe Unterschiede in der projizierte Zustandsdichte zeigen, ein itinerantes Bild für die Fe- d -Elektronen unterstützen. Der HF-Ansatz hingegen suggeriert eine (teilweise) lokalisierte Beschreibung. Diese folgt aus der Tatsache, dass den Bandzuständen mit dem LDA- und dem PW91-Funktional in der Nähe der Fermi-Kante überwiegend d -Charakter zugeschrieben werden kann, während mit dem HF-Verfahren das spektrale Gewicht für die Fe- d -Zustände weiter von der Fermi-Kante entfernt konzentriert wird. Die B3LYP-Zustandsdichte kann als Zwischenschritt zwischen der LDA- und der HF-Zustandsdichte interpretiert werden. Das B3LYP-Funktional kombiniert die charakteristischen Merkmale des Standardfunktionals: die hohen Fe- d -Anteile in der Nähe der Fermi-Energie, sowie vom HF-Verfahren, die Vergrößerung der Bandlücke und die Verlagerung des Fe- d -Spektralgewichts weg von der Fermi-Kante.

Die ähnlichen Fe- d -Zustände um die Bandlücke mit dem LDA- und PW91-Funktional sind der Grund für die gute Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Bandlücke. Aufgrund der Diskontinuität des Austausch-Korrelationspotentials unterschätzt die LDA die Bandlücke in vielen anderen Systemen. Die Ursache ergibt sich aus der Analyse des Vielteilchen-Selbstenergie-Operators [175, 176]. Der Grund ist die räumliche Nichtlokalität dieses Operators. In herkömmlichen Halbleitern wird das Valenzband durch glatte Wellenfunktionen beschrieben, während das Leitungsband durch schneller oszillierende Wellenfunktionen ein schwächeres Potential erzeugt. Die unterschiedlichen Charakteristika des Valenz- und des Leitungsbandes sind die Ursache für den Fehler in der Bandlücke. In FeSi ergeben das LDA- und das PW91-Funktional

die richtige Bandlücke, da die Kristallfeldaufspaltung und die kaum vorhandene Hybridisierung an der Bandkante die Wellenfunktionen der Bänder um die Bändlücke nicht wesentlich ändert. Das Valenz- und Leitungsband haben Fe-*d*-Charakter. Da die Bandlücke mitten im Fe-*d*-Band liegt, wird die Bandlücke in der LDA korrekt wiedergegeben.

Zu bemerken ist, dass DFT-Rechnungen ohne Spinpolarisation mit der gleichen Gitterkonstante für FeSi in der NaCl-Struktur zu einem metallischen Zustand führen. Der Unterschied zur B20-Struktur liegt in der Veränderung der internen Koordinaten auf $u_{Fe} = 0.25$ und $u_{Si} = 0.75$, so dass jedes Fe-Atom nur noch sechs Si-Nachbarn besitzt, die nun jedoch alle gleich weit vom Fe-Atom entfernt sind. Die Energie der Phase mit NaCl-Struktur liegt ca. 6.4 eV (LDA-Funktional), 6.8 eV (PW91-Funktional) und 8.2 eV (B3LYP-Funktional) über der, der B20-Struktur. Für die DFT-Rechnungen sind die Bandstrukturen in Abb. 6.4 dargestellt. Wie bei den Bandstrukturechnungen für die B20-Struktur sind auch hier kaum Unterschiede zwischen dem LDA- und dem PW91-Funktional zu sehen. Die B3LYP-Bandstruktur zeigt lediglich eine Verbreiterung aller Bänder, aber keine Veränderung im Verlauf der Bänder, so dass eine komplette Stauchung der Bandstruktur zur LDA- bzw. PW91-Bandstruktur führt. Dies steht im Gegensatz zu den Rechnungen an der B20-Struktur, bei denen auch der Verlauf einzelner Bänder im Vergleich zwischen LDA- und B3LYP-Funktional verändert wurde. Ein Vergleich der Zustandsdichten ergibt ebenfalls keine starken Veränderungen zwischen den Verfahren in der NaCl-Struktur. Die Zustandsdichte mit dem B3LYP-Funktional wird im Wesentlichen verbreitert.

Die Beimischung des nicht lokalen Austausches (B3LYP) hat in der B20-Struktur einen stärkeren Einfluss als in der NaCl-Struktur. Die Änderung der elektronischen Struktur in der B20-Struktur durch die verschiedenen Verfahren ist auch auf die An-

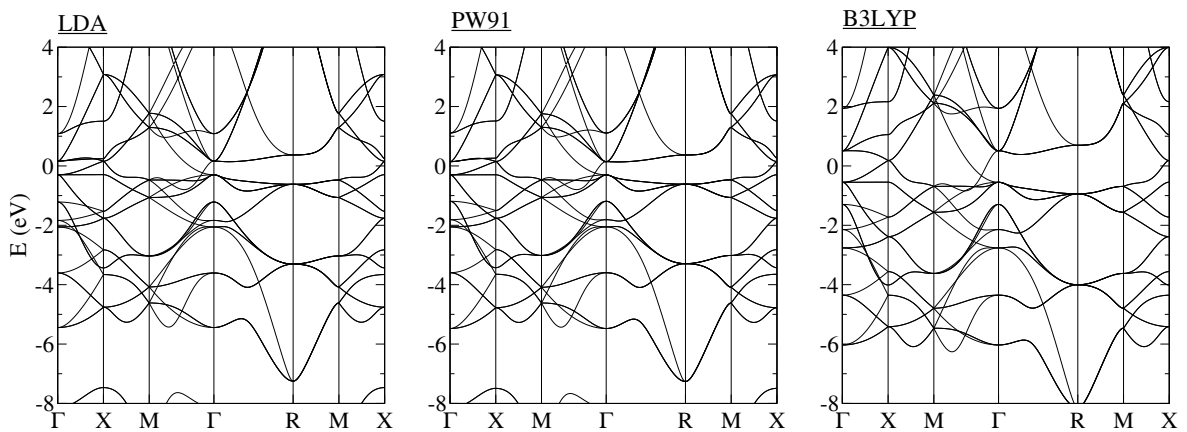


Abb. 6.4: Bandstruktur für FeSi in der NaCl-Struktur ($u_{Fe} = 0.25$, $u_{Si} = 0.75$) mit einer Gitterkonstanten $a = 4.493 \text{ \AA}$. Die Energie E ist für jede Methode jeweils relativ zur Fermi-Energie aufgetragen. Zum besseren Vergleich wurden die Hochsymmetriepunkte (Γ , R, M, X) der B20-Struktur verwendet.

ordnung der Atome zurückzuführen, so ist die Ursache der Bandlücke eine Kombination von Hybridisierung und Kristallfeldeffekten. Aufgrund des Energieunterschiedes von ca. 6 - 8 eV zur NaCl-Struktur kristallisiert FeSi in der B20-Struktur mit einer Bandlücke.

6.1.3 Die Band-Platzierung

Für einen qualitativen Vergleich der Verfahren wurden zusätzlich die Bandzentren entsprechend Gl.(5.20) und die Bandbreiten entsprechend Gl. (5.21) berechnet. Die jeweiligen Mittelwerte wurden für Fe-*d*- und Si-*p*-Zustände aus der projizierten Zustandsdichte bestimmt. Die Ergebnisse für FeSi in der B20-Struktur sind in Abb. 6.5 dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass die Bandbreiten für Si-*p* und Fe-*d* mit dem HF-Verfahren sehr viel größer sind als bei der LDA. Bei Betrachtung des Bereichs nahe der Fermi-Energie zeigt sich, dass die Position der unteren Kante des Si-*p*-Bandes bei allen Verfahren ungefähr gleich ist. Die größten Änderungen in den Si-*p*-Bändern sind die Position des Bandzentrums und die Bandbreite, was jedoch keinen großen Einfluss auf die Physik nahe der Fermi-Energie hat. Die wichtigsten Unterschiede, welche das Niedrig-Energie-Verhalten beeinflussen, stehen in engem Zusammenhang mit den Fe-*d*-Zuständen. Sowohl die obere als auch die untere Bandkante mit dem LDA- und dem PW91-Funktional sind gegenüber dem B3LYP-Funktional und dem HF-Verfahren verschieden. Die LDA- und die PW91-Ergebnisse sind ähnlich und haben die kleinste Bandbreite. Zu beachten ist, dass die Darstellung in Abb. 6.5 nur eine grobe Beschreibung der Bänder wiedergibt, besonders die Bandlücke ist aufgrund der Definition der

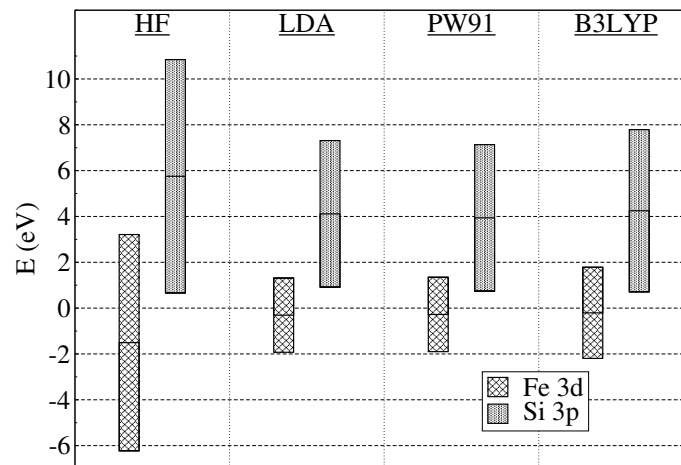


Abb. 6.5: Darstellung der Band-Platzierung für FeSi in der B20-Struktur. Die totale Energie E ist relativ zur oberen Valenzbandkante der jeweiligen *Ab-initio*-Rechnung aufgetragen. Die schraffierten Balken ergeben sich aus der projizierten Zustandsdichte für die Fe-3*d*-Orbitale. Die unschraffierten Balken stellen die projizierten Si-3*p*-Orbitale dar. Der Strich in der Mitte des Balkens entspricht dem Schwerpunkt des Bandes, nach Gl. (5.20).

Bandbreite nicht sichtbar.

Die Band-Platzierung kann als eine grobe Näherung der Bandstruktur interpretiert werden. Die wesentlichen Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Verfahren werden ersichtlich. So werden durch das HF-Verfahren aufgrund der fehlenden Korrelation die Bänder verbreitert. Dadurch ergibt sich ein größerer Energiebereich mit einem Überlapp von dem Si-3*p*-Band und dem Fe-3*d*-Band. Mit dem LDA- und dem PW91-Funktional ist dieser Überlappbereich sehr viel kleiner. Daraus lässt sich jedoch keine quantitative Aussage über die Stärke der Hybridisierung ableiten, da das spektrale Gewicht berücksichtigt werden muss. Es ist als Indiz für die Hybridisierung im HF-Verfahren zu deuten. Die teilweise starke Lokalisierung der Fe-*d*-Elektronen beim HF-Verfahren wird nicht über das einfache Modell der Band-Platzierung beschrieben.

6.1.4 Charakter der Bänder entlang der [111]-Richtung

Die zuvor aufgestellte Vermutung der stärkeren Hybridisierung an der Valenzbandkante mit dem HF-Verfahren kann mittels einer projizierten Bandstruktur überprüft werden. Über die projizierte Bandstruktur lässt sich der Charakter der einzelnen Bänder bestimmen, ob z.B. *d*-Anteile stärker ausgeprägt sind. Die Berechnung erfolgt analog zu der Berechnung der Zustandsdichte, die auf bestimmte Basisfunktionen projiziert wird, jedoch ohne Integration im Impulsraum. Die Bestimmung des Gewichtes $w_{\mu j}(\mathbf{k})$ erfolgt nach Gl. (5.18) für jeden \mathbf{k} -Punkt eines Bandes. Die Bänder werden mit einer Lorentz-Formel um $\eta = 0.1$ eV verbreitert. Um einen zusätzlichen Anknüpfungspunkt mit den Experimenten zu schaffen, wurde die projizierte Bandstruktur entlang der [111]-Richtung ausgewertet. Für die [111]-Richtung existieren hochaufgelöste Photoemissionsmessungen [6]. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Abb. 6.6 dargestellt. Aufgrund der geringen Unterschiede zu den PW91-Resultaten sind zur besseren Übersicht die LDA-Resultate nicht dargestellt.

Aus den PW91- und den B3LYP-Ergebnissen ist zu erkennen, dass um die Bandlücke tatsächlich die *d*-Anteile in den Bändern überwiegen. Beim B3LYP-Funktional ist hingegen eine leichte Beimischung von *sp*-Zuständen zu erkennen. Nur beim HF-Verfahren hybridisieren die Bänder an der Bandkante stark. Diese starke Hybridisierung ist auch der Grund, warum die Aufspaltung der entarteten *d*-Orbitale im Kristallfeld nicht dem einfachen Schema aus Abschnitt 3.1 (zwei 8-fache Entartungen und eine 4-fache Entartung) entspricht. Beim PW91-Funktional tritt die Aufspaltung entsprechend der Kristallfeldtheorie nur am R-Punkt auf. In dem einfachen Modell von Kugelladungen mit C_3 -Symmetrie müsste eigentlich auf der gesamten Symmetrieachse [111] die Aufspaltung zu sehen sein. Dieses Verhalten ist aufgrund der Anwesenheit von anderen Fe-Atomen in der Einheitszelle nur noch am R-Punkt der Fall. Mit dem B3LYP-Funktional treten auch am R-Punkt schon die ersten Abweichungen von den Vorhersagen der Kristallfeldtheorie auf. Da die Bänder an der Bandkante mit dem HF-Verfahren am stärksten hybridisieren, ist die Kristallfeldtheorie bzw. ihre Näherung von Kugelladungen

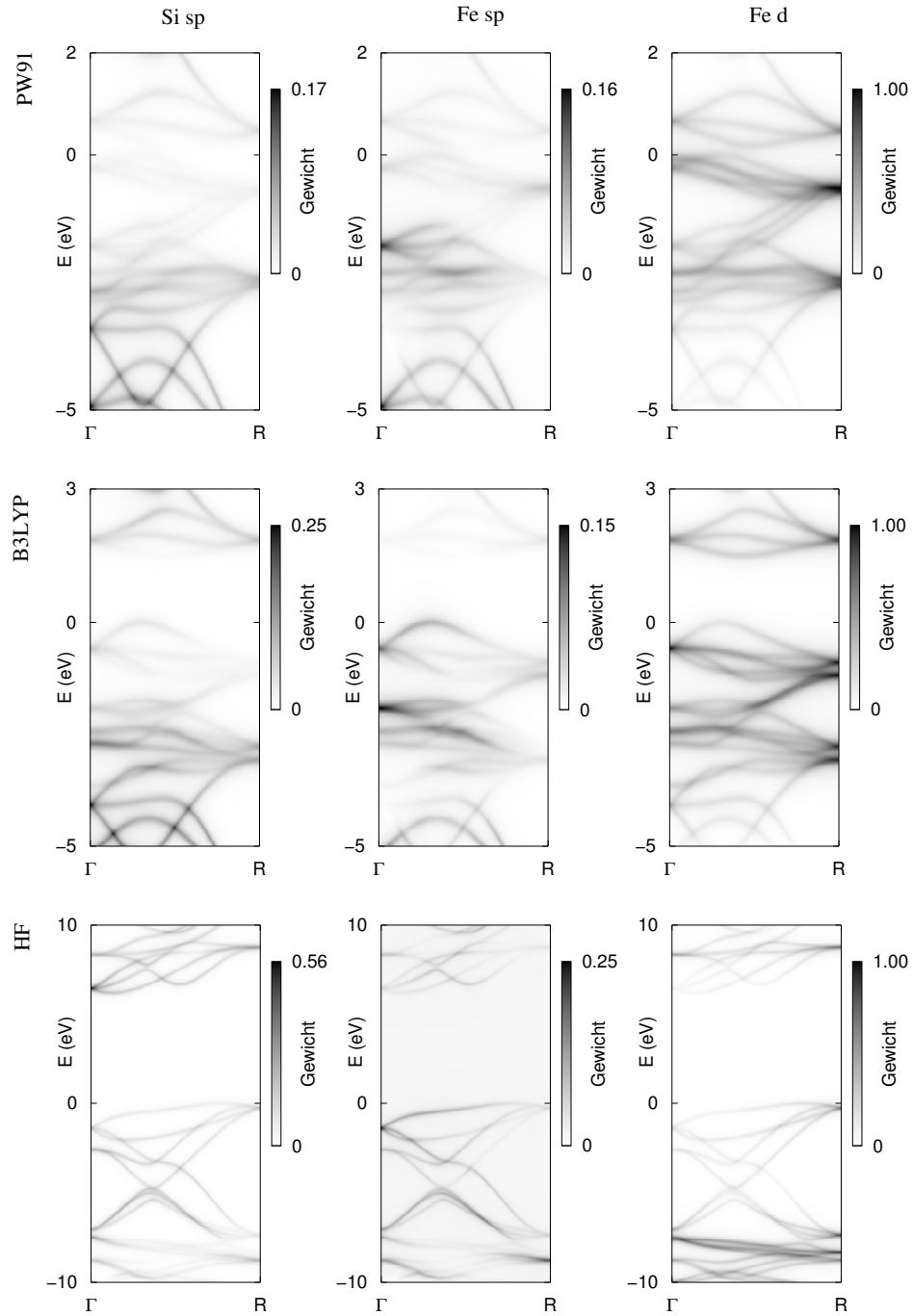


Abb. 6.6: Darstellung der projizierten Bandstruktur entlang Γ -R für FeSi. Die Bänder wurden entsprechend Gl. (5.19) mit Hilfe einer Lorentz-Formel um $\eta = 0.1$ eV verbreitert. Die Gewichte ergaben sich aus Projektionen auf die Si-*sp*-Bänder (linke Spalte), Fe-*sp*-Bänder (mittlere Spalte) und Fe-*d*-Bänder (rechte Spalte). Die Gewichte sind jeweils für jedes Verfahren auf die Fe-*d*-Projektion normiert. Die Energie E wurde relativ zur jeweiligen oberen Valenzbandkante verschoben.

hier nicht anwendbar und gibt somit inkorrekte Vorhersagen. Die Verallgemeinerung der Kristallfeldtheorie – die Ligandenfeldtheorie, siehe z.B. [83, 84], liefert für andere Ladungsverteilungen eine bessere Näherung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Kristallfeldtheorie für das PW91- bzw. LDA-Funktional und im Wesentlichen auch für das B3LYP-Funktional die Aufspaltung der d -Bänder vorhersagt, während für das HF-Verfahren aufgrund der Hybridisierung bzw. der Abweichung von kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen die Aufspaltung nicht nach dem Schema von jeweils zwei 8-fach entarteten Bändern und einem 4-fach entarteten Band erfolgt.

Für einen weiteren Vergleich können die Gewichte entlang Γ -R aufsummiert werden. Diese Summation kann als genäherte Zustandsdichte entlang der [111]-Richtung interpretiert werden. In Abb. 6.7 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Zustandsdichte hat mit dem PW91- und dem B3LYP-Funktional einen starken d -Charakter und es sind zwei Strukturen mit Maximum vorhanden. Beim PW91-Funktional ist die Trennung der Strukturen deutlicher. Das HF-Verfahren ergibt eine andere Verteilung der Zustände. Die d -Zustände werden nach unten gedrückt, so dass weniger Zustände an der Bandlücke vorhanden sind. Die starke Hybridisierung an der Bandkante wird sichtbar.

Den Zuständen an der Bandkante konnte d -Charakter zugeordnet werden. Aufgrund

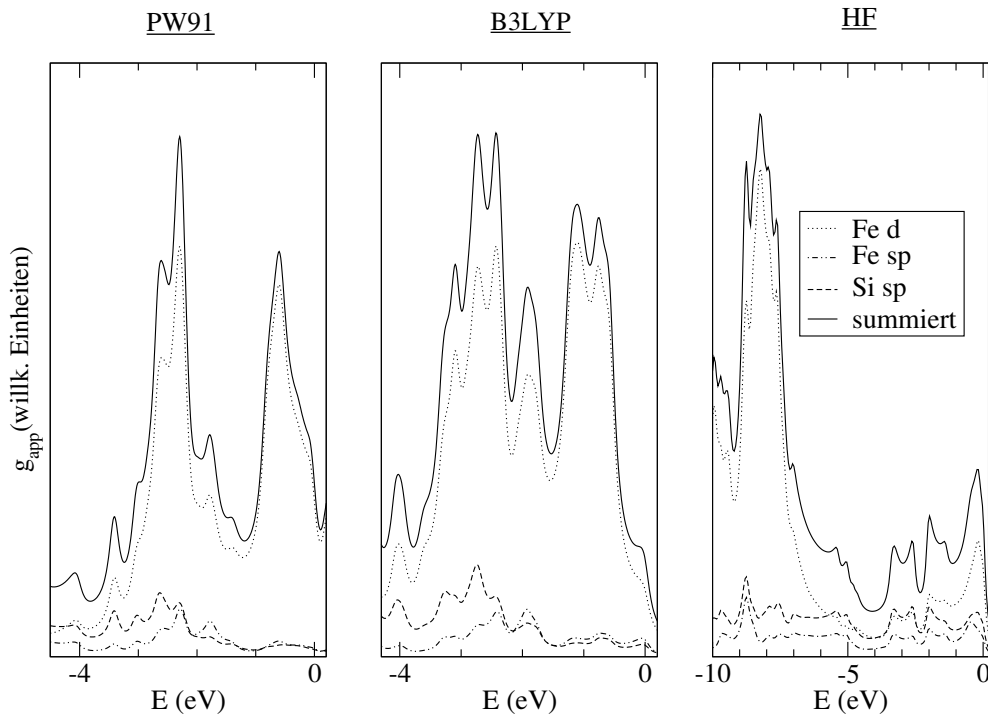


Abb. 6.7: Vergleich der genäherten berechneten Zustandsdichte g_{app} entlang Γ -R, entspricht der [111]-Richtung. Durch Summation der Gewichte aus Abb. 6.6 konnte die Zustandsdichte genähert werden. Sie ist relativ zur oberen Valenzbandkante aufgetragen. Es sind Fe- d -, die Fe- sp - und die Si- sp -Zustandsdichte sowie die summierte Zustandsdichte dargestellt.

der Ergebnisse für die [111]-Richtung (Abb. 6.6 und Abb. 6.7) ist die Bandlücke auf die Kristallfeldaufspaltung der d -Bänder zurückzuführen.

6.2 Die unmagnetische Phase von FeSi

Durch eine vollständige Geometrieoptimierung wird die Gleichgewichtslage der einzelnen Atome ermittelt, d.h. die optimale Anordnung der Atome. Die totale Energie eines Systems ist unter anderem durch die Anordnung der Atome bestimmt. In der Gleichgewichtslage besitzt das System die geringste Energie. Für FeSi in der B20-Struktur ist sie charakterisiert durch die Gitterkonstante a und durch die internen Koordinaten u_{Fe} und u_{Si} . Es müssen also drei Parameter optimiert werden. Die mit *Ab-initio*-Rechnungen bestimmte Gleichgewichtslage ist abhängig vom verwendeten Verfahren und gibt somit auch Aufschluss über die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Verfahren. Ein Vergleich der theoretisch ermittelten Geometrie mit der experimentellen zeigt, inwieweit eine Beschreibung des Systems durch das Verfahren gerechtfertigt ist.

Die Unterschiede der Verfahren bei festgehaltener Geometrie spiegeln sich auch in den theoretischen Werten für die Gleichgewichtslage wider. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zusätzlich werden auch die experimentell bestimmten und die mit anderen Bandstrukturverfahren berechneten

	a (Å)	B (GPa)	u_{Fe}	u_{Si}	Δ_{ind} (eV)
LDA	4.39	264	0.140	0.843	0.121
PW91	4.46	224	0.139	0.842	0.151
B3LYP	4.45	230	0.135	0.840	1.531
HF	4.81	53	0.152	0.846	3.362
LDA	4.38 [24]	257 [24]			
	4.44 [22]	225 [22]	0.136 [22]	0.840 [22]	
GGA	4.46 [24]	209 [24]	0.136 [24]	0.841 [24]	0.15 [24]
	4.53 [22]	195 [22]	0.129 [22]	0.840 [22]	
Experiment	4.489 [36]	185 [37]; 209 [25]	0.137 [36]	0.842 [36]	< 0.1 [3–5]

Tabelle 6.2: Strukturelle Eigenschaften der optimierten Geometrie von FeSi mit dem LDA-, dem PW91- und dem B3LYP-Funktional sowie dem HF-Verfahren. Die Gitterkonstante a sowie die internen Koordinaten von Eisen u_{Fe} und von Silizium u_{Si} wurden optimiert. Die Parameter der Geometrie, der sich ergebende Kompressionsmodul B und die indirekte Bandlücke Δ_{ind} sind dargestellt. Neben den eigenen Ergebnissen sind die Ergebnisse der Geometrieoptimierung mit anderen Methoden (ebenen Wellenansatz unter Verwendung von Pseudopotentialen) und die experimentell bestimmten Werten im unteren Teil der Tabelle aufgelistet.

Resultate dargestellt. Alle verwendeten Methoden ergeben einen isolierenden Zustand. Der Vergleich mit den anderen Berechnungen zeigt, dass sowohl die analytische Geometrieoptimierung vom Crystal03-Code als auch die Verwendung von Gauß-Orbitalen zuverlässig und genau sind.

Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Werte von den DFT-Rechnungen mit den experimentell bestimmten. Die berechnete HF-Geometrie unterscheidet sich signifikant von den DFT-Resultaten. Mitverantwortlich für die große Gitterkonstante ist der stärker lokalisierte Charakter der d -Elektronen, die demzufolge weniger zur Bindung beitragen. Diese große Gitterkonstante führt auch zu dem relativ kleinen Wert für den Kompressionsmodul. Neben der allgemeinen Vergrößerung des Gitters ist die HF-Geometrie durch einen anderen Wert für die interne Position des Eisens charakterisiert, während sich die interne Koordinate des Si-Atoms nur leicht von den DFT-Werten unterscheidet.

Der Kompressionsmodul B zeigt für die DFT-Verfahren eine ausreichende Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von Ref. [25]. Auch mit den berechneten Werten sind die Übereinstimmungen akzeptabel. Die Unterschiede des Kompressionsmodul der untersuchten Verfahren ist auf die unterschiedlichen Werte der Gitterkonstante zurückzuführen. Dieses Argument ist in der schematischen Darstellung (Abb.6.8) erklärt.

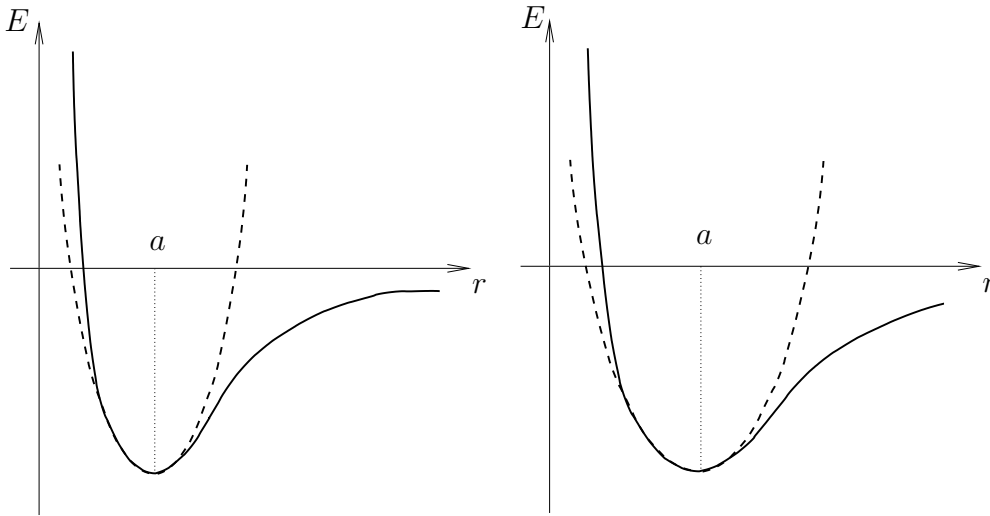


Abb. 6.8: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Kompressionsmodul von der Gitterkonstante a . Die Energie E des Systems ist über den Abstand der Atome r aufgetragen. Die Gleichgewichtslage bei der Gitterkonstante a ist durch das Minimum der Energie bestimmt. Der Kompressionsmodul ist durch die zweite Ableitung der Energie definiert. Bei der größeren Gitterkonstante (rechte Seite) ist der Kompressionsmodul kleiner.

Die Entwicklung der totalen Energie in Abhängigkeit von der Gitterkonstante ist in Abb. 6.9 dargestellt. Für jeden Datenpunkt wurde eine Optimierung der internen Koordinaten u_{Fe} und u_{Si} durchgeführt. Die Absenkung der Energie durch die optimierten internen Koordinaten liegt bei ca. 0.02 eV im Vergleich zu den Rechnungen mit der experimentell bestimmten Geometrie. Mit größer werdender Gitterkonstanten verändern sich die internen Koordinaten stärker und somit ist die Energieabsenkung durch die Geometrieoptimierung auch größer. Der Wert der Absenkung liegt z.B. mit dem LDA-Funktional für $a = 4.8 \text{ \AA}$ bei ca. 0.3 eV. Für große Gitterkonstanten ist die Energieerniedrigung durch die Optimierung nicht zu vernachlässigen, d.h. zum Erhalt des energetisch günstigsten Zustandes ist eine Optimierung der internen Koordinaten notwendig.

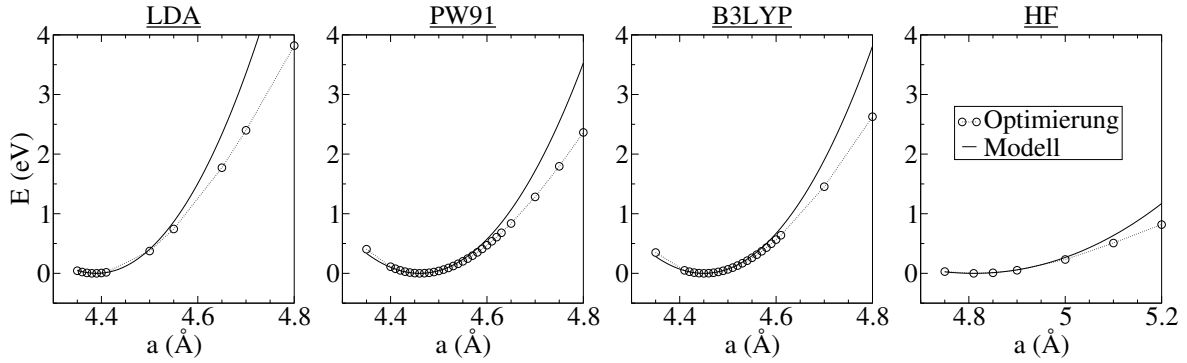


Abb. 6.9: Potentialkurven für die verwendeten Verfahren in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a . Die totale Energie E ist bezüglich des Minimums aufgetragen. Neben den aus der vollständigen Geometrieoptimierung gewonnenen Ergebnissen ist auch die Näherung durch das Modell mit konstantem Kompressionsmodul entsprechend Gl. (6.1) dargestellt. Der entsprechende Kompressionsmodul B und das zugehörige Gleichgewichtsvolumen V_0 sind Tabelle 6.2 entnommen.

Durch Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Volumens verändert sich die totale Energie. Ein einfaches Modell zur Beschreibung geht von der Annahme eines konstanten Kompressionsmoduls aus. Aus der Integration der Gl. (5.6) folgt die Änderung der Energie in Abhängigkeit vom Volumen. Es ergibt sich dann ein Energiezuwachs von

$$\Delta E = B \left[V_0 - V + V \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (6.1)$$

bezüglich des Energieminimums, wobei V_0 dem Gleichgewichtsvolumen entspricht. Die Änderung der internen Koordinaten bleibt in diesem Modell unberücksichtigt, ebenso die Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls, so dass bei größeren Gitterkonstanten starke Abweichungen auftreten. Der Energiezuwachs durch Volumenänderung ist im HF-Verfahren aufgrund des kleinen Kompressionsmoduls geringer als bei den anderen Verfahren, in denen sich die Energie in der Größenordnung von ca. 1 eV bei einer

Volumenänderung von 15 % ändert. Das Modell ist zusätzlich zu den Potentialkurven in Abb. 6.9 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Änderung der internen Koordinaten nicht vernachlässigt werden kann. Die vollständige Geometrieoptimierung ist für die Betrachtung von Phasenübergängen von Bedeutung, da die totale Energie wesentlich durch die interne Geometrie beeinflusst wird.

Die Bandstruktur der optimierten Geometrie ist in Abb. 6.10 zu sehen. Wie erwartet sind die Ergebnisse für das LDA- und das PW91-Funktional sehr ähnlich. Die sich ergebende LDA- und PW91-Bandstruktur steht in Übereinstimmung mit der GGA-Bandstruktur unter Verwendung ebener Wellen [24]. Im Vergleich zu den Bandstrukturen bei festgehaltener Geometrie (Abb. 6.3) sind in den DFT-Rechnungen keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen; im Gegensatz zum HF-Verfahren, wo besonders am R-Punkt die Vergrößerung der Aufspaltung der nach der Kristallfeldtheorie eigentlich entarteten Bänder unterhalb der Bandlücke deutlich wird. Die *sp-d*-Hybride drücken die restlichen Bänder weiter nach unten. Dies ist auf die starke Veränderung der Geometrie zurückzuführen. Die sieben Si-Nachbarn sind bis auf wenige hundertstel

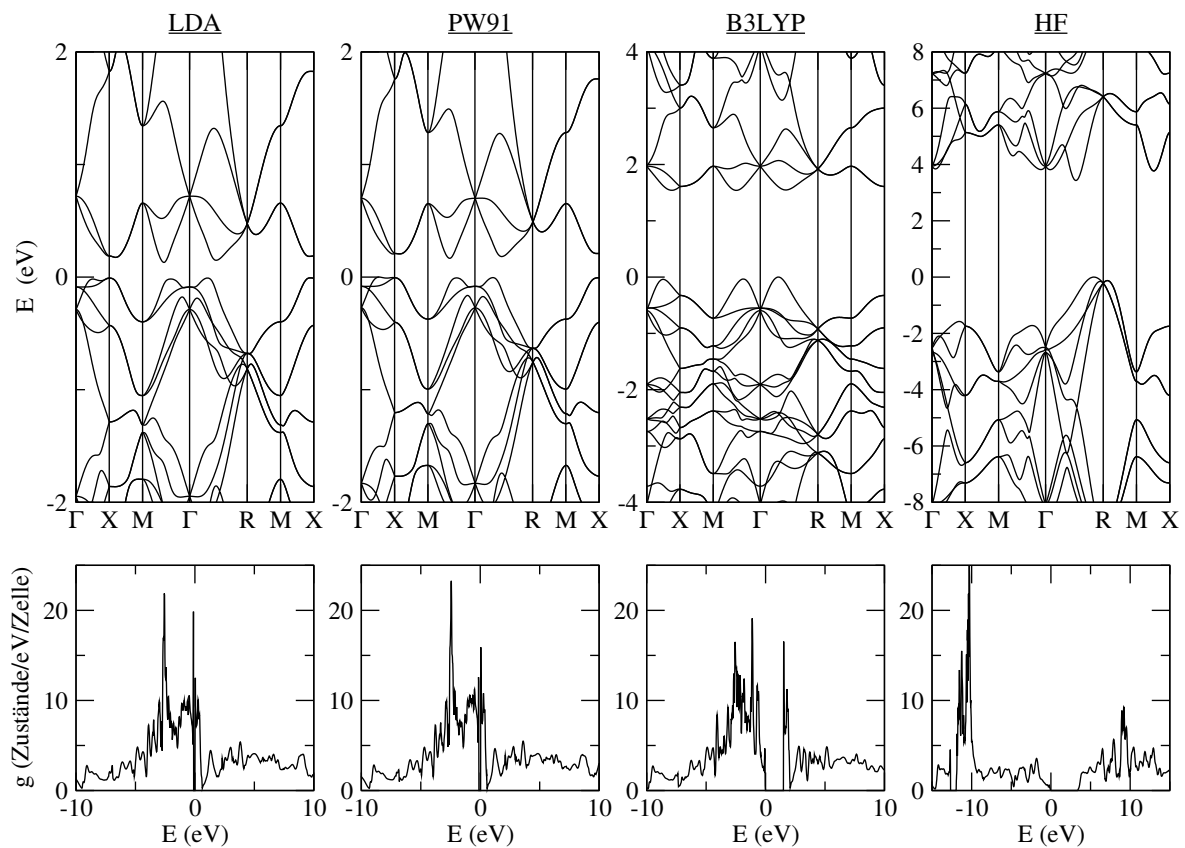


Abb. 6.10: Bandstruktur und Zustandsdichte für die entsprechende Geometrie von FeSi aus Tabelle 6.2. Die Bandstruktur ist entlang der Hochsymmetriepunkte (Γ , R, M, X) der B20-Struktur relativ zur oberen Valenzbandkante dargestellt.

Angström gleich weit entfernt. Die sich ergebende indirekte Bandlücke in der Γ -R-Richtung wird weit überschätzt. Im Vergleich zu der Rechnung aus Abschnitt 6.1 mit $a = 4.493 \text{ \AA}$ verkleinert sich die Bandlücke aufgrund der starken Beimischung von breiten Si- p -Orbitalen an der Bandkante.

Für die DFT-Rechnungen ist die kleinste Bandlücke auch indirekt und ergibt sich aus dem Valenzbandmaximum entlang Γ -R und dem Leitungsbandminimum entlang Γ -M. Der nicht lokale Austausch vergrößert die Bandlücke, die sich von 0.12 eV (LDA) und 0.15 eV (PW91) auf 1.53 eV (B3LYP) ändert. Die Ergebnisse für die kleinste und größte direkte Bandlücke sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Ergebnisse mit dem B3LYP-Funktional besitzen sowohl Merkmale des LDA- bzw. PW91-Funktionals als auch des HF-Verfahrens.

	LDA	PW91	B3LYP	HF
$\Delta_{\text{direkt}}^{\text{max}}$	1.15 eV	1.11 eV	2.85 eV	6.62 eV
	am R-Punkt	am R-Punkt	am R-Punkt	am M-Punkt
$\Delta_{\text{direkt}}^{\text{min}}$	0.18 eV	0.21 eV	1.59 eV	4.07 eV
	entlang M- Γ	entlang M- Γ	entlang Γ -R	entlang Γ -R

Tabelle 6.3: Direkte Bandlücken für die optimierten Geometrien von FeSi mit dem LDA-, dem PW91- und dem B3LYP-Funktional sowie dem HF-Verfahren. Die Position und die Größe sind für die kleinste direkte Bandlücke $\Delta_{\text{direkt}}^{\text{min}}$ und die größte direkte Bandlücke $\Delta_{\text{direkt}}^{\text{max}}$ angegeben.

In Abb. 6.10 ist zusätzlich zur Bandstruktur die totale Zustandsdichte dargestellt. Aufgrund der geringen Änderung der Gleichgewichtslage zur festgehaltenen Geometrie aus Abschnitt 6.1 sind auch keine wesentlichen Unterschiede in der Zustandsdichte bei den DFT-Rechnungen von der zuvor bestimmten Zustandsdichte zu erkennen. In der Nähe der Bandlücke existiert ein großer Beitrag von d -Zuständen zu der totalen Zustandsdichte. Dies folgt aus den Stellen in der Bandstruktur, an denen die Bänder sehr flach sind und somit die Zustandsdichte sehr groß wird. Das B3LYP-Funktional führt hingegen zu einer größeren Bandlücke und geringeren Beiträgen an der Valenzbandkante, da weniger Stellen mit einer flachen Dispersion in der Nähe der oberen Valenzbandkante vorhanden sind. Dagegen zeigt das HF-Verfahren ein anderes Bild der Zustandsdichte. Bei den Zuständen an der Bandlücke ist eine starke Beimischung von p -Zuständen zu beobachten, wodurch die d -Zustände weiter von der oberen Valenzbandkante weggedrückt werden. Die ausgeprägte Struktur mit starkem d -Charakter beginnt erst bei ca. -10 eV. Das HF-Verfahren ergibt eine stärkere Lokalisierung der d -Zustände.

Strukturell betrachtet unterscheiden sich die optimierten Geometrien der DFT-Verfahren nicht viel. Die elektronischen Eigenschaften zeigen jedoch besonders im Vergleich zwischen LDA-, PW91- und B3LYP-Funktional Unterschiede. Die Beimischung

des nicht lokalen Austausches im B3LYP-Funktional beeinflusst vor allem die elektronischen Eigenschaften, aber nicht die Gleichgewichtsgeometrie. Eine vollständige Vernachlässigung der Korrelation wie es im HF-Verfahren der Fall ist, führt zu einer stärkeren Trennung der Atome – die Gleichgewichtsgitterkonstante wird vergrößert. Die großen Unterschiede zwischen DFT- und HF-Verfahren werden auch in den Ladungen erkennbar, siehe Tabelle 6.4. Weiterhin zeigt sich für die verschiedenen Ver-

	Fe <i>sp</i>	Fe <i>d</i>	Fe total	Si total
	($ e $)	($ e $)	($ e $)	($ e $)
LDA	19.49	7.16	26.65	13.35
GGA	19.49	7.10	26.59	13.42
B3LYP	19.24	7.20	26.44	13.56
HF	19.53	6.66	26.18	13.82

Tabelle 6.4: Die resultierenden Ladungen von Eisen und Silizium der unmagnetischen Lösung mit einer Besetzungsanalyse nach Mulliken berechnet. Sowohl die Gesamtladung von Eisen (Fe total) und Silizium (Si total) als auch die auf die Fe-*d*-Basisfunktionen projizierte (Fe *d*) und auf die Fe-*sp*-Basisfunktionen projizierte (Fe *sp*) sind dargestellt. Die Ergebnisse wurden für die verschiedenen Verfahren mit der jeweiligen optimierten Geometrie aus Tabelle 6.2 bestimmt.

fahren das Bild der kovalenten Bindung. Die Überlappung der Zustandsfunktionen in der Bindungsregion führt zur Ausbildung einer Bindung. Bei „bindenden“ Verhältnissen kommt es zur Vergrößerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Bindungsregion. Im Vergleich zu getrennten Atomen steht den Elektronen nun ein größerer Raumbereich zur Verfügung. Die Ortsunschärfe wird größer und somit die Impulsunschärfe kleiner. Da der mittlere Impuls der gebundenen Elektronen Null ist, werden kleine Impulse und somit auch kleinere Werte für die kinetische Energie wahrscheinlicher. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen verringert sich. Durch diese Verringerung der kinetischen Energie wird die Vergrößerung der potentiellen Energie überkompensiert. Eine Bindung bildet sich aus.

6.2.1 Stabilität des unmagnetischen Grundzustandes

Zu klären bleibt die Frage, ob dieser unmagnetische isolierende Zustand der Grundzustand ist bzw. ob er stabil bleibt in Bezug auf eine magnetische Lösung. Weiterhin ist zu prüfen, ob die Verfahren einen metastabilen magnetischen Zustand bei niedriger Energie zulassen. Zur Bestimmung einer magnetischen selbstkonsistenten Lösung wurde zunächst die optimierte Geometrie des unmagnetischen Zustandes benutzt.

Mit dem LDA- und dem PW91-Funktional konvergiert der Iterationsprozess immer in den unmagnetischen isolierenden Zustand – in die bereits analysierte Lösung. Daraus lässt sich schließen, dass dieser Zustand der theoretische Grundzustand beim LDA-

und beim PW91-Funktional ist. Beim HF-Verfahren ergibt sich eine ferromagnetische Lösung, deren Energie pro Einheitszelle mit Fe_4Si_4 im Vergleich zur unmagnetischen Lösung ca. 12 eV niedriger liegt. Die charakteristischen Eigenschaften sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Die magnetischen Lösungen mit dem HF-Verfahren und dem

	E_{FM-NM} (eV)	M_{Fe} (μ_B)	M_{Si} (μ_B)	Fe total (e)	Fe d (e)	Si total (e)
B3LYP	+0.335	1.64	-0.23	26.38	7.13	13.62
HF	-12.020	3.82	-0.23	25.95	6.07	14.05

Tabelle 6.5: Resultate des Rechnungen mit Spinpolarisation für die optimierte Geometrie aus Tabelle 6.2. E_{FM-NM} ist die Differenz der Energie zwischen der spinpolarisierten und der unmagnetischen Lösung pro Einheitszelle (Fe_4Si_4). Die dazugehörige Magnetisierung M des magnetischen Zustandes ist pro Fe-Atom angegeben. Zusätzlich werden die Gesamtladung und die Ladung der Fe- d -Basis-Funktionen gezeigt.

B3LYP-Funktional sind in dem Sinne metallisch, dass die Bänder die Fermi-Energie kreuzen, siehe Abb. 6.11. Das System wird deshalb wie in Abschnitt 4.4 erläutert als „metallisch“ bezeichnet. Das d -Band bei ca. -20 eV in der HF-Zustandsdichte ist aufgrund der geringen Dispersion von ca. 2 eV relativ schmal. Beim B3LYP-Funktional ist eine stärkere Delokalisierung zu sehen. Zu bemerken ist noch, dass die Zustandsdichte im Minoritätspinkanal für das B3LYP-Funktional oberhalb der Fermi-Kante eine Lücke aufweist. Mit Elektronendotierung sollte diese Lösung halbmagnetisch werden, also leitend für nur eine Sorte von Spin, wie es z.B. in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ beobachtet wird [75].

Der magnetische Zustand des HF-Verfahrens ist über die Hundschen Regeln erklärbar. Für das isolierende System ergibt sich mit dem HF-Verfahren im Vergleich zum LDA-Funktional eine stärkere Lokalisierung und somit eine stärkere Coulomb-Abstoßung. Um die stärkere Coulomb-Abstoßung zu kompensieren, wird entsprechend der Pauli-Regel jedes Orbital nur mit einem Elektron besetzt. So wird die magnetische Lösung energetisch günstiger, da in Analogie zu den Hundschen Regeln die Coulomb-Abstoßung durch die Besetzung der d -Orbitale mit einer Spinsorte reduziert wird. Die Anwesenheit eines magnetischen Grundzustandes mit dem HF-Verfahren ist auch unter Berücksichtigung der großen Gitterkonstante plausibel, da es dadurch zusätzlich zu einer weiten Trennung der Fe-Atome kommt. Die Entwicklung zum atomaren Grenzfall führt tendenziell stärker in den Magnetismus. Die Hundsche Kopplung zwischen den lokalisierten Fe-Atomen führt zu einem lokalen Moment von $4\mu_B$ am Fe-Platz. Der Energiegewinn von 3 eV pro Fe-Atom, verglichen mit dem unmagnetischen Zustand, ist konsistent mit dem Energiegewinn durch die Hundsche Kopplung. So sind für die Anregung von neutralem atomarem Eisen aus dem magnetischen Zustand ($S=2$) in den unmagnetischen Zustand ($S=0$) ca. 3.6 eV nötig [177]. Gemäß den Hundschen Regeln bildet sich aufgrund der Lokalisierung und der großen Gitterkonstante mit dem HF-Verfahren in FeSi ein magnetischer Zustand aus.

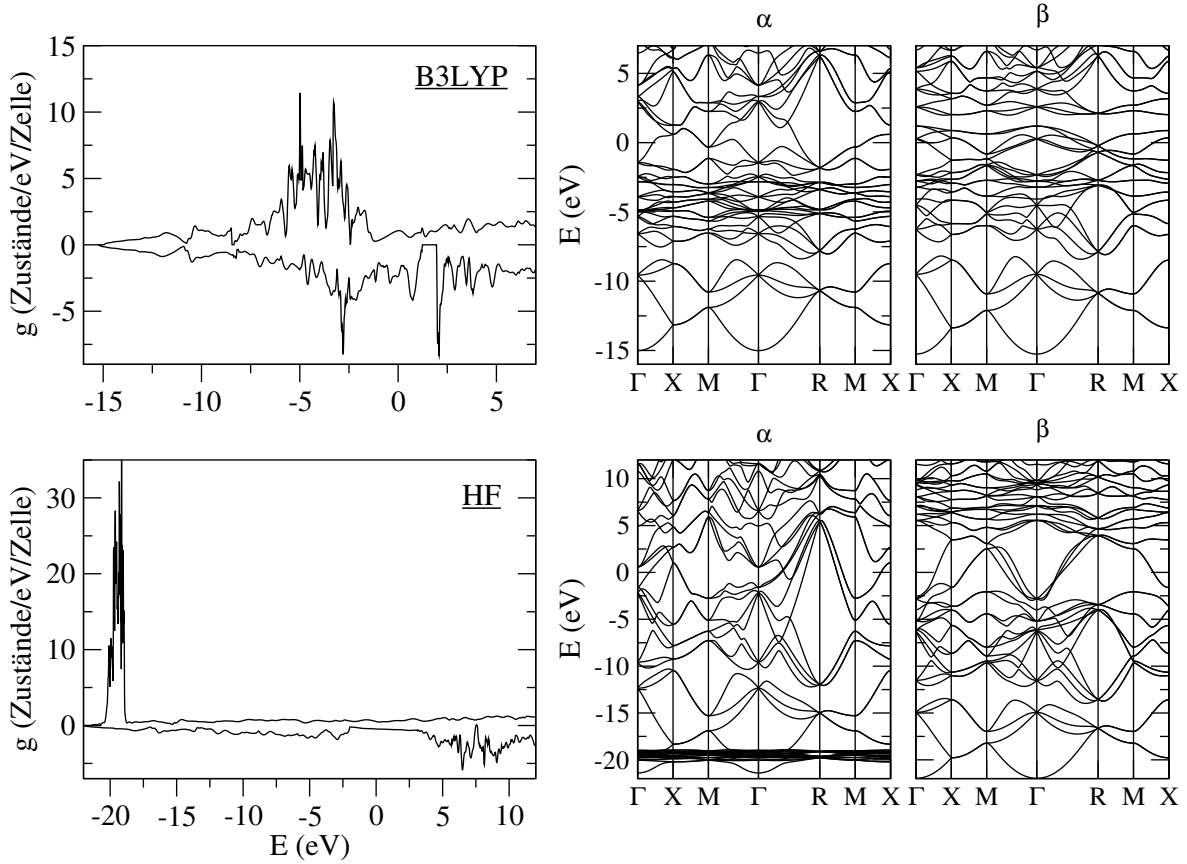


Abb. 6.11: Zustandsdichte und Bandstruktur der α - und β -Elektronen des magnetischen Zustandes für die optimierte Geometrie von FeSi aus Tabelle 6.2. Die Fermi-Energie wurde auf Null verschoben.

Für das B3LYP-Funktional ergibt sich eine magnetische Lösung mit einer totalen Energie, die um 0.3 eV größer ist als die des unmagnetischen Zustandes. Durch den geringeren Beitrag an nicht lokalem Austausch und der somit stärkeren Delokalisierung der d -Elektronen ist eine Erklärung des magnetischen Zustandes durch die Hundschen Regeln nicht mehr gewährleistet. Das magnetische Moment beträgt $1.6 \mu_B$ pro Eisenaatom. Eine ausführliche Diskussion der magnetischen Lösungen findet im Abschnitt 6.3 statt.

6.2.2 Die Entwicklung der Bandlücke

Ein kontrovers diskutiertes, ungeklärtes Problem mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen ist die Entwicklung der Bandlücke von FeSi unter Druck. Sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Seite gibt es unterschiedliche Szenarien für die Veränderung der Bandlücke. Einerseits gibt es Beobachtungen, dass sich die Bandlücke bei steigendem Druck verkleinert [10] und andererseits wird eine Vergrößerung der

Bandlücke bei steigendem Druck gemessen [27]. Die Änderungen sind in der Größenordnung von ca. 15 meV. Im herkömmlichen Bild ist die erste Beobachtung die plausiblere, da bei anwachsenden Druck die Bänder verbreitert werden und sich somit die Bandlücke zwischen verschiedenen Bändern schließt. Es gibt aber auch sich gegenläufig verhaltende Systeme wie $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$ [178].

Verschiedene DFT-Bandstrukturechnungen an FeSi ergaben eine Änderung der Bandlücke um weniger als 10 meV, eine Vergrößerung der Bandlücke mit kleiner werdender Gitterkonstante (entspricht steigendem Druck) [54] wie auch eine Verkleinerung der Bandlücke [24]. Es wurde versucht, den Widerspruch zum herkömmlichen Bild bei der Vergrößerung der Bandlücke dadurch zu umgehen, dass sich die Bandlücke innerhalb des Fe- d -Bandes befindet und eine Verbreiterung des d -Bandes auch eine Verbreiterung der Bandlücke zur Folge hat [54].

Zur Klärung dieser offenen Fragestellung wurde die Entwicklung der Bandlücke bezüglich der Gitterkonstanten durchgeführt. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen sind in Abb. 6.12 dargestellt. Das HF-Verfahren und das B3LYP-Funktional zeigen die gleiche Tendenz – eine Verkleinerung der Bandlücke mit größeren Gitterkonstanten, wobei beim HF-Verfahren größere Änderungen in den Werten auftreten. Zur Erklärung müssen mehrere Effekte berücksichtigt, verglichen und ihr Einfluss abgeschätzt werden. Bei der Vergrößerung der Gitterkonstante werden die Bänder schmäler, da sich

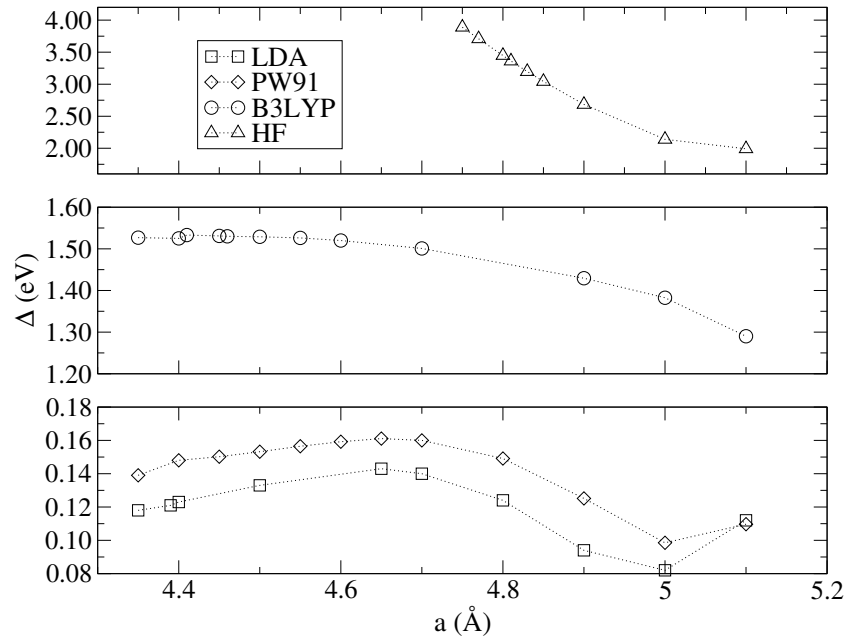


Abb. 6.12: Abhängigkeit der Bandlücke Δ von der Gitterkonstante a . Eine Geometrieoptimierung wurde mit dem entsprechenden Verfahren für jede Gitterkonstante durchgeführt, so dass sich die internen Koordinaten unterscheiden. Die Energieskalen sind für die jeweiligen Verfahren angepasst, um einen detaillierten Vergleich zu ermöglichen.

das System in Richtung getrennt zu betrachtender Atome verändert. Dies sollte zu einer Vergrößerung der Bandlücke führen. Ein gegenläufiger Effekt ergibt sich aus der Tendenz des Eisen, eine d^6 -Konfiguration zu erreichen, dadurch wird die Besetzung der Fe- d -Bänder geringer und die Ladung wird in die Si- sp -Schalen verschoben. Die im Gegensatz zu den d -Bändern breiten sp -Bänder führen zu einer Verkleinerung der Bandlücke. Verstärkt wird dieser Effekt durch Abschwächung der Kristallfeldaufspaltung der d -Bänder, einerseits durch den größeren Abstand der Si-Nachbarn aufgrund der größeren Gitterkonstante und andererseits wegen der Verschiebung der Ladung zu neutralen Atomen. Diese beiden Effekte treten sowohl beim B3LYP-Funktional als auch beim HF-Verfahren auf. Die Bandstruktur zeigt eine Verschmälerung der Bänder und eine Verkleinerung der Kristallfeldaufspaltung am R-Punkt für größere Gitterkonstanten. Mit Hilfe der Besetzungsanalyse nach Mulliken ist eine Verschiebung der Ladung von Fe- d nach Si- sp zu beobachten. Bei der Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches ist offensichtlich der Effekt der Verkleinerung der Bandlücke stärker ausgeprägt.

Die Veränderung der Bandlücke in Abhängigkeit von der Gitterkonstante ergibt mit dem LDA- und dem PW91-Funktional ein nicht so klares Bild. Die Kurven für das LDA- und PW91-Funktional unterscheiden sich nur um eine Verschiebung von ca. 20 meV. Der Verlauf ist fast identisch. Um die Gleichgewichtslage stimmt die Entwicklung der Bandlücke mit der Rechnung aus Ref. [24] überein. Aber es ist keine einheitliche Tendenz im Verlauf zu erkennen, bei ca. 4.65 Å erreicht die Bandlücke ihr Maximum. Beide zuvor beschriebenen Effekte kommen auch hier zum Tragen, hängen jedoch sensibel von der Geometrieoptimierung bzw. den internen Koordinaten ab. Eine leichte Änderung der internen Koordinaten verändert die Bandlücke um bis zu 20 meV, vergleiche dazu Abschnitt A.2. Dies ist der Grund für die unterschiedlichen Vorhersagen der anderen Bandstrukturechnungen. Ohne vollständige Geometrieoptimierung wird die Entwicklung der Bandlücke durch die Wahl der internen Koordinaten bestimmt. Zur Veranschaulichung des Einflusses der internen Geometrie sind in Abb. 6.13 zusätzlich die Ergebnisse des Verlaufs der Bandlücke bei festen internen Koordinaten für die LDA dargestellt.

Bei festgehaltener Geometrie greifen die Argumente zur Erklärung des Verlaufs der Bandlücke. In den Bandstrukturen und der Besetzungsanalyse nach Mulliken sind die beiden gegenläufigen Effekte zu sehen. Bei den kleinen internen Koordinaten $u_{Fe} = 0.102$ und $u_{Si} = 0.826$ ist die Kristallfeldaufspaltung schon bei kleinen Gitterkonstanten sehr gering, da die sechs Fe-Nachbarn näher am betrachteten Fe-Atom liegen als die überübernächsten Si-Nachbarn, was zu einer Abschirmung der Ladung des Siliziums führt. Die Bandlücke ist auch für große Gitterkonstanten kleiner als 100 meV. Dementsprechend wirkt der Effekt zur Verkleinerung der Bandlücke weniger als der Effekt zur Vergrößerung der Bandlücke durch die Verschmälerung der Bänder. Die Verwendung von größeren internen Koordinaten ergibt eine Verkleinerung der Bandlücke bei Ver-

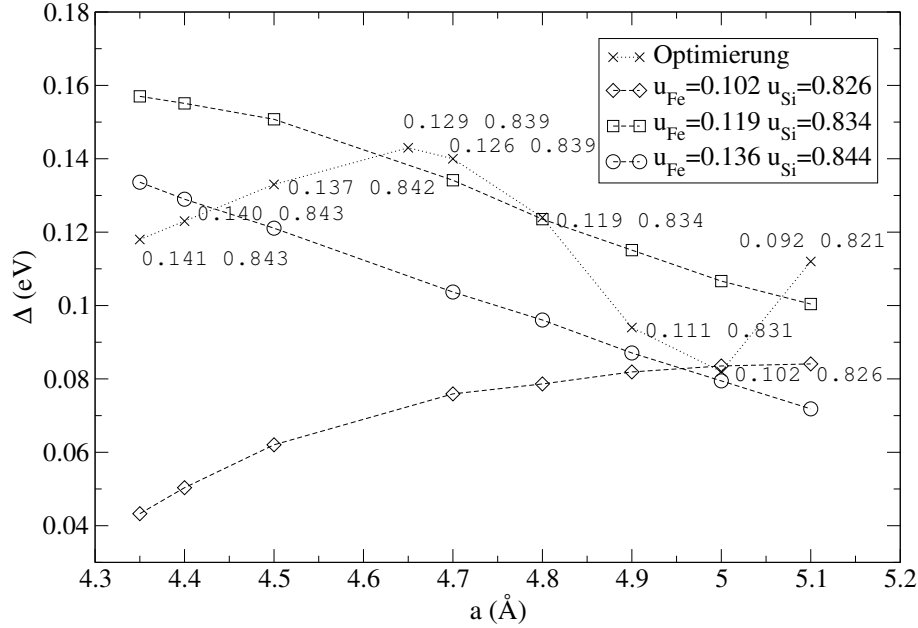


Abb. 6.13: Darstellung der Bandlücke Δ in Abhängigkeit von der Gitterkonstante, berechnet mit der LDA für FeSi. Die Kreuze sind die Datenpunkte für die optimierte Geometrie mit den dazugehörigen internen Koordinaten u_{Fe} und u_{Si} . Die gestrichelten Linien sind die Ergebnisse mit festgehaltenen internen Koordinaten, entsprechend der Legende.

größerung der Gitterkonstante. Dieses Wechselspiel der beiden Effekte und die sensible Abhängigkeit von den internen Koordinaten ist die Ursache für den Verlauf der Bandlücke mit optimierter Geometrie sowie die unterschiedlichen Vorhersagen anderer Bandstrukturrechnungen. Streng genommen müsste für die Bandlücke bei kleinen Gitterkonstanten ein Fehlerbalken von ± 10 meV angenommen werden, da durch unterschiedliche Geometrieoptimierungen, z.B. andere Codes, eine leicht veränderte Geometrie erzeugt wird, die jedoch eine relativ große Auswirkung auf die Bandlücke hat.

6.2.3 Verhalten bei hohen Drücken

Neben den elektronischen Eigenschaften ist auch die Phasenstabilität der B20-Struktur von Interesse. Theoretisch wurde ein struktureller Phasenübergang von der B20- zur CsCl-Struktur vorhergesagt, der bei einem Druck von 15 GPa [24] bzw. 13.5 GPa [56] erfolgen soll.

Diese Ergebnisse konnten reproduziert werden, siehe Abb. 6.14. Für das PW91-Funktional ergibt sich ein Übergang in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Rechnungen. Eigentlich ist es sinnvoller von einem Übergangsbereich von 8 GPa bis 15 GPa zu sprechen, da durch die geringen Unterschiede in der Enthalpie eine exakte Festlegung des Übergangspunktes unter Berücksichtigung der Fehlerbalken nicht möglich ist. Bei der Verwendung des B3LYP-Funktional erfolgt der Übergang bei we-

sentlich höheren Drücken von 20 - 30 GPa, die aber auch im Widerspruch zum Experiment stehen. Auch beim B3LYP-Funktional erfolgt die Erklärung des Widerspruchs über die zu hohe Energiedifferenz zwischen B20- und B1-Phase (NaCl-Struktur). Die B1-Phase liegt für das B3LYP-Funktional um ca. 2 eV pro Formeleinheit höher und um ca. 1.5 eV pro Formeleinheit für das PW91-Funktional.

Die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches (B3LYP) führt zu keinen qualitativ anderen Ergebnissen bei hohen Drücken. Die B20-Struktur ist die stabile Phase von FeSi. Ein möglicher Phasenübergang in die CsCl-Struktur kann aufgrund des Transformationsweges über die B1-Struktur ausgeschlossen werden.

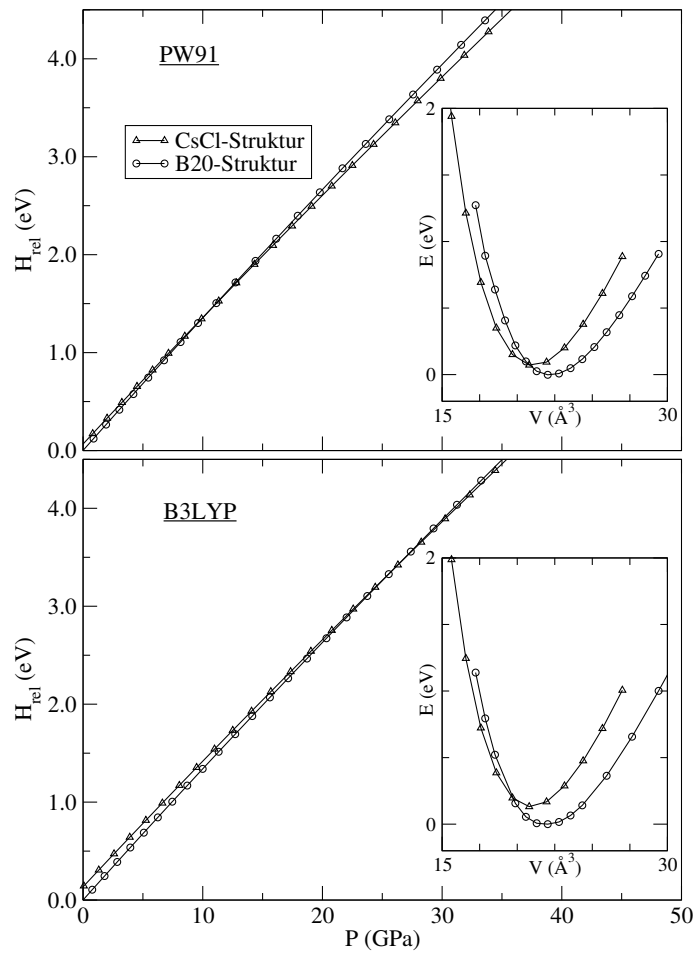


Abb. 6.14: Darstellung der relativen Enthalpie H_{rel} für FeSi in der B20- und der CsCl-Struktur in Abhängigkeit vom Druck für das PW91-Funktional (oberer Graph) und für das B3LYP-Funktional (unterer Graph). Die relative Enthalpie bezieht sich auf die Enthalpie der jeweiligen B20-Struktur bei $P = 0$ Pa. Die kleineren Graphen zeigen die dazugehörigen Potentialkurven der relativen totalen Energie E in Abhängigkeit vom Volumen V . Beide Größen werden pro Formeleinheit angegeben. Der Nullpunkt der Energie wurde zum Minimum der B20-Struktur verschoben.

6.3 Die magnetische Phase von FeSi

Durch die Beimischung des nicht lokalen Austausches im B3LYP-Funktional ergab sich in der Gleichgewichtslage des unmagnetischen Systems ein höher liegender magnetischer Zustand. Dagegen liefert das HF-Verfahren einen niedriger liegenden Zustand, dies ist auf die stärkere Lokalisierung der Zustände zurückzuführen und tendiert somit über eine stärkere Berücksichtigung der Hundschen Regeln zum Magnetismus. Mit der DFT ergaben sich bisher magnetische Zustände nur bei sehr hohen Feldern von 350 T [179] oder durch eine zusätzliche lokale Abstoßung bei LDA+ U -Rechnungen [28]. Die Frage blieb also bestehen, ob FeSi als ein Halbleiter in der Nähe einer ferromagnetischen Instabilität beschrieben werden kann. FeGe, dessen Gitterkonstante nur ca. 4 % größer ist als die von FeSi, besitzt hingegen ein magnetisches Moment. Die Struktur beider Systeme ist identisch, so dass die Vermutung bestand, dass eine Vergrößerung der Gitterkonstante einen Metall-Isolator-Übergang zur Folge hat.

Es hat sich gezeigt, dass die DFT-Rechnungen solch einen magnetischen Übergang in Abhängigkeit von der Gitterkonstante aufweisen. Die Potentialkurven sind in Abb. 6.15 dargestellt. Sowohl für die Rechnungen mit Spinpolarisation als auch die Rechnungen ohne Spinpolarisation wurde eine volle Geometrieoptimierung durchgeführt. Das HF-Verfahren ergibt für den untersuchten Bereich ein magnetisches „Metall“, d.h. der Grundzustand im HF-Verfahren ist wie zu erwarten nicht der unmagnetische. Der magnetische Grundzustand mit einer Magnetisierung von $4 \mu_B$ pro Fe-Atom lässt sich mit Hilfe der Hundschen Regeln erklären. Der Gesamtspin S wird entsprechend der 1. Hundschen Regel maximiert. Zum Vergleich wurden die Energien eines freien Fe-Atoms mit dem HF-Verfahren berechnet. Der Energieunterschied zwischen unmagnetischem atomarem Eisen $M = 0 \mu_B$ und magnetischem atomarem Eisen $M = 4 \mu_B$ beträgt ca. 5.1 eV. Beide Zustände besitzen eine d^6 -Konfiguration. Der unmagnetische Zustand mit LDA hat ca. 6.7 $|e|$ und der magnetische ca. 6.4 $|e|$ in der d -Schale. Der Energieunterschied beträgt mit dem LDA-Funktional für die Anregung vom unmagnetischen in den magnetischen Zustand ca. 2.3 eV. Diese Werte lassen sich als Maß für die Hundsche Kopplung in atomarem Eisen interpretieren und geben einen Anhaltspunkt für FeSi. Für die LDA mit ihrer delokalisierten Beschreibung der d -Elektronen ist die Energie zur Verletzung der Hundschen Kopplung geringer, so dass sich ein unmagnetischer Zustand ausbilden kann.

Im Gegensatz zu den B3LYP-Ergebnissen kann beim LDA- und beim PW91-Funktional von Übergängen 2. Ordnung gesprochen werden. Die Magnetisierung steigt kontinuierlich auf einen endlichen Wert, während beim B3LYP-Funktional die Magnetisierung springt. Die Rechnungen mit dem LDA- und dem PW91-Funktional ergeben eine Entwicklung vom unmagnetischen, isolierenden zu einem magnetischen, metallischen System, was zu einer Energieabsenkung führt. Mit der LDA sind die Energieunterschiede sehr gering, so dass fast von einem entarteten Zustand gesprochen werden kann. Der Übergang 1. Ordnung mit dem B3LYP-Funktional ergibt sich aus

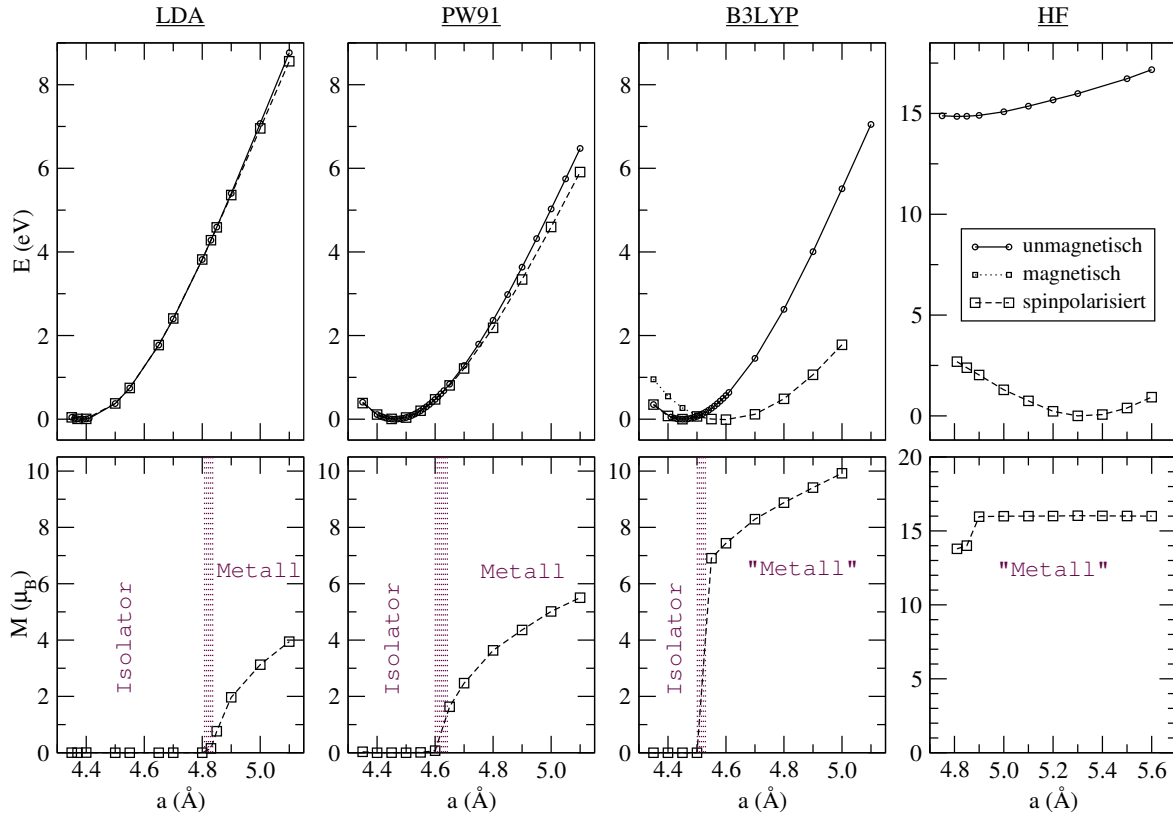


Abb. 6.15: Resultate der totalen Energie E und der Magnetisierung M in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a der unterschiedlichen Verfahren für die Optimierungen mit und ohne Spinpolarisation. Die unmagnetische, eine erzwungene magnetische und die spinpolarisierte Lösung sind dargestellt. Die Ergebnisse sind auf die Einheitszelle bezogen (Fe_4Si_4). Der gestrichelte Bereich in den unteren Graphen stellt den Übergangsbereich vom unmagnetischen Isolator zum magnetischen Metall bzw. „Metall“ dar.

zwei sich schneidenden Potentialkurven, einerseits der magnetische, leitende Zustand und andererseits der unmagnetische, isolierende. Im Vergleich zu dem LDA- und dem PW91-Funktional zeichnet sich der magnetische Zustand durch eine wesentlich höhere Magnetisierung aus und der Übergang tritt bei kleineren Gitterkonstanten auf. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den magnetischen Zuständen vom B3LYP-Funktional und vom LDA- bzw. PW91-Funktional betrifft die Umbesetzung der Elektronen in den d -Orbitalen. Beim LDA- und beim PW91-Funktional ändert sich die Gesamtladung ($\alpha + \beta$ -Elektronen) in den verschiedenen Fe- d -Orbitalen sehr wenig im Vergleich der magnetischen mit der unmagnetischen Phase. Durch das B3LYP-Funktional kommt es hingegen zu einer Verschiebung der Ladung von den d_{z^2} - sowie $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen zu den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen. Diese räumliche Umverteilung der Ladung ist auch der Grund für die unterschiedlichen internen Koordinaten bei der Geometrieoptimierung mit dem B3LYP-Funktional.

Durch räumliche Verlagerung der Ladung verändern sich somit die zu minimierenden Kräfte bei der Geometrieoptimierung, dies führt zu einer Verschiebung der Atompositionen bzw. Veränderung der internen Koordinaten, siehe Abb. 6.16. Dies hat teilweise drastische Auswirkungen auf die nächsten Nachbarn mit dem B3LYP-Funktional, so sind z. B. bei einer Gitterkonstante von $a = 4.80 \text{ \AA}$ die über- und überübernächsten Si-Nachbarn der magnetischen Lösung um ca. 0.1 \AA weiter weg als die Nachbarn bei der unmagnetischen Lösung. Ein Vergleich der magnetischen Phase unter Verwendung unterschiedlicher Geometrien, zum einen die internen Koordinaten der Optimierung ohne Spinpolarisation und zum anderen die der Optimierung mit Spinpolarisation, ergeben nur für das B3LYP-Funktional und das HF-Verfahren signifikante Energieunterschiede. Mit dem LDA- und dem PW91-Funktional sind die Unterschiede aufgrund der praktisch identischen Geometrien mit weniger als 10 meV sehr gering. Im Gegensatz dazu erniedrigt die Optimierung mit Spinpolarisation die Energie beim B3LYP-Funktional und beim HF-Verfahren. Der Unterschied nimmt mit größerer Gitterkonstante zu, z.B. um die Gleichgewichtslage ca. 0.1 eV und bei $a = 5.00 \text{ \AA}$ ca. 0.4 eV für das B3LYP-Funktional. Zu bemerken ist noch, dass die Energie der magnetischen Gleichgewichtslage ($a = 4.59 \text{ \AA}$) um ca. 0.01 eV niedriger liegt als die Energie der unmagnetischen Gleichgewichtslage, so dass der magnetische Zustand energetisch leicht günstiger ist. Der magnetische Zustand wird aufgrund des Einflusses des nicht lokalen Austausches bzw. der Tendenz zum Magnetismus für große Gitterkonstanten favorisiert. Änderungen der internen Koordinaten durch eine Geometrieoptimierung mit Spinpolarisation sind bei der LDA sehr gering. Mit dem PW91-Funktional zeigen sich leichte Abweichungen, die auf die größere Magnetisierung (im Vergleich zur LDA) und die damit

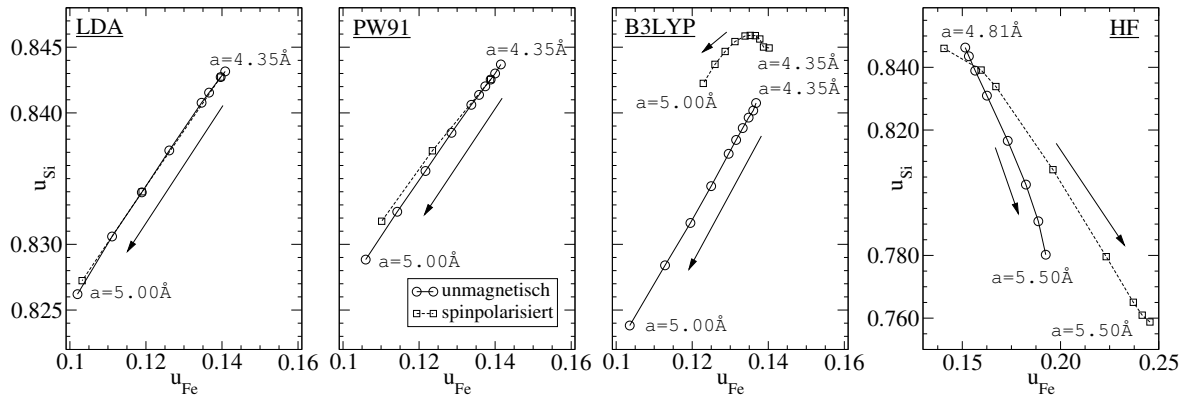


Abb. 6.16: Änderung der internen Koordinaten durch die Optimierung für die verschiedenen Methoden. Für jede Methode sind die Ergebnisse der Optimierung mit und ohne Spinpolarisation dargestellt, dementsprechend ergibt sich eine unmagnetische und eine spinpolarisierte Lösung. Die Magnetisierung der spinpolarisierte Lösung ändert sich entsprechend Abb. 6.15. Jeder Datenpunkt steht für eine bestimmte Gitterkonstante. Die Pfeile zeigen in die Richtung der größer werdenden Gitterkonstanten.

verbundene unterschiedliche Besetzung durch die α - und β -Spins zurückzuführen ist. Aus der Änderung der räumlichen Ladungsverteilung folgt eine Änderung der Atompositionen beim Optimierungsprozess.

Ein Metall-Isolator-Übergang tritt für größer werdende Gitterkonstanten bei den DFT-Verfahren auf. Beim LDA- und PW91-Funktional ist ein magnetischer Übergang 2. Ordnung zu sehen, während beim B3YLP-Funktional von einem Übergang 1. Ordnung gesprochen werden kann. Zu klären bleibt die Frage nach den treibenden Kräften. Welchen Einfluss haben die Kristallfeldaufspaltung, die Hybridisierung und die Hundsche Kopplung bzw. ihr gegenseitiges Wechselspiel?

6.3.1 Der Einfluss der internen Geometrie

Während des magnetischen Phasenübergangs von FeSi verändern sich die internen Koordinaten durch die Geometrieoptimierung. Eine mögliche Ursache dieses Übergangs könnte in der Veränderung der internen Geometrie liegen. Wenn das der Grund wäre, sollte dies besonders mit dem LDA- und PW91-Funktional ersichtlich sein, da der Übergang ebenso wie die Änderung der Atompositionen kontinuierlich erfolgt.

Der Einfluss der Atompositionen auf die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten ist in Abb. 6.17 dargestellt. Es zeigt sich, dass es auch bei festgehaltenen internen Koordinaten zu einem Ansteigen der Magnetisierung bei Vergrößerung des Gitterabstandes kommt. Es wurden die internen Geometrien untersucht, die durch den Optimierungsprozess bestimmt wurden, z. B. bei $a = 5.00 \text{ \AA}$ ergaben sich $u_{Fe} = 0.102$ und $u_{Si} = 0.826$ durch die Optimierung, d. h. die Magnetisierungskurve für die festge-

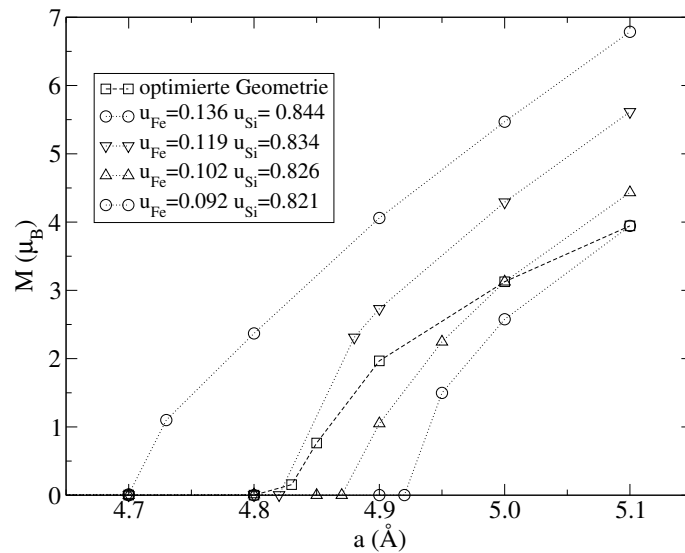


Abb. 6.17: Magnetisierungskurven für festgehaltene interne Koordinaten (gepunktete Linien) und der optimierten Geometrie (gestrichelte Linie) berechnet mit der LDA. Die Magnetisierung wurde für die Einheitszelle mit Fe_4Si_4 bestimmt.

haltenen internen Koordinaten $u_{Fe} = 0.102$ und $u_{Si} = 0.826$ schneidet bei $a = 5.00 \text{ \AA}$ die optimierte Magnetisierungskurve. Der Phasenübergang tritt für alle untersuchten Koordinaten auf. Deshalb kann die Veränderung der Atompositionen als Ursache für den Phasenübergang ausgeschlossen werden. Die Wahl der internen Koordinaten beeinflusst die Höhe der Magnetisierung, bzw. bei welcher Gitterkonstante der Übergang stattfindet. Im Vergleich der internen Geometrien zeigt sich, dass der Abstand der Fe-Atome zueinander nicht stark von den internen Koordinaten abhängt. Der Abstand d_{Fe-Fe} wird weitestgehend durch die Gitterkonstante bestimmt, so ändert sich der Abstand um weniger als 0.03 \AA beim Vergleich der Geometrien mit den größten und den kleinsten Werten für die internen Koordinaten bei $a = 5.00 \text{ \AA}$. Die Änderung des magnetischen Momentes bei gleicher Gitterkonstante ist nicht auf d_{Fe-Fe} zurückzuführen, sondern hat ihre Ursache in der Änderung der Fe-Umgebung, also der Lage der Si-Nachbarn. Mit kleiner werdenden Werten für die internen Koordinaten rückt der nächste Si-Nachbar näher an das Fe-Atom und die drei überübernächsten Nachbarn bewegen sich weiter weg.

Eine systematische Untersuchung der einzelnen internen Koordinaten sollte Aufschluss über den Einfluss auf die Magnetisierung geben. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.18 dargestellt. Die Verkleinerung von u_{Si} bzw. u_{Fe} führt zu einer Unterdrückung der magnetischen Momente. Die beiden Koordinaten beeinflussen vor allem die Lage der Si-Nachbarn und kaum den Abstand der Fe-Atome d_{Fe-Fe} (auch u_{Fe} nicht). Es ist jedoch nicht möglich, einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Abstand der einzelnen Si-Nachbarn und der Magnetisierung herzustellen. Aufgrund der Komplexität der B20-Struktur mit den vier Vektoren zur Bildung der Einheitszelle Fe_4Si_4 wäre die systema-

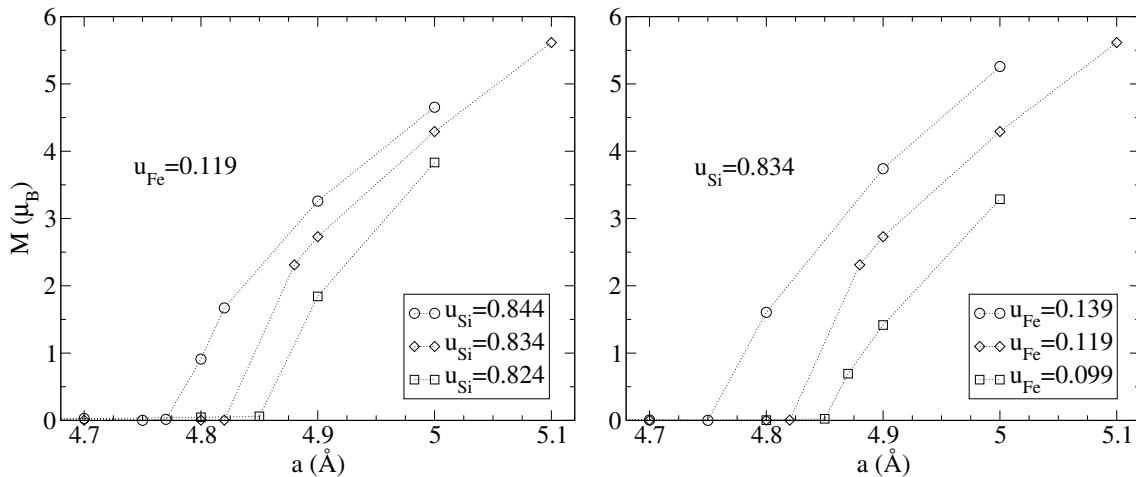


Abb. 6.18: Magnetisierung M in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a bei festgehaltener interner Geometrie. In der linken Spalte sind die Kurven mit $u_{Fe} = 0.119$ für verschiedene u_{Si} dargestellt. In der rechten Spalte ändert sich u_{Fe} bei konstanter interner Koordinate $u_{Si} = 0.834$.

tische Untersuchung der Abhängigkeit der drei Si-Abstände von den drei Parametern (a, u_{Fe}, u_{Si}) und der mögliche Zusammenhang zur Magnetisierung sehr aufwendig.

Die B20-Struktur an sich führt zu einem magnetischen Übergang bei größer werdenden Gitterkonstanten. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Si-Nachbarn des Fe-Atoms. Der quantitative Einfluss der expliziten Atompositionen kann aufgrund der vielen Freiheitsgrade nicht endgültig geklärt werden, wohl aber der Einfluss der internen Koordinaten. Eine Vergrößerung der internen Koordinaten führt zu einer Vergrößerung der Magnetisierung. Durch größere Gitterabstände wird auch d_{Fe-Fe} größer, was zu einer stärkeren Lokalisierung der Fe- d -Zustände führt. Die Austauschwechselwirkung wird verstärkt, was ein magnetisches Moment zur Folge hat. Eine Beschreibung des Mechanismus, der dem Übergang von einem unmagnetischen Isolator zu einem magnetischen Metall zu Grunde liegt, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

6.3.2 Die treibenden Kräfte des Übergangs

Es tritt je nach verwendetem Verfahren ein Phasenübergang 1. Ordnung (B3LYP) oder 2. Ordnung (LDA- und PW91-Funktional) auf, wobei die Magnetisierung als Ordnungsparameter interpretiert werden kann. Es ist zunächst sinnvoll, auch bei der Beschreibung und weiterführenden Untersuchung diese Trennung zu verfolgen. Als erstes wird der Phasenübergang 2. Ordnung betrachtet, um anschließend die Ergebnisse des B3LYP-Funktional zu analysieren und eventuelle Gemeinsamkeiten herauszustellen.

Sehr aufschlussreich ist die Entwicklung der Zustandsdichten bei wachsenden Gitterabständen, siehe Abb. 6.19. Es ist der Bereich in der Nähe des Übergang dargestellt, um die Entstehung des Magnetismus bzw. des Metall-Isolator-Übergangs zu verstehen. Durch das Austauschfeld kommt es zu einer Verschiebung der Zustände mit entgegengesetztem Spin. Die Ergebnisse lassen sich aus einer Kombination von Bändermodell und Austauschwechselwirkung erklären. Der Bandferromagnetismus ist über das Modell von Stoner aus Abschnitt 3.3 erklärbar. FeSi zeigt in der Nähe des Übergangs die konstante Verschiebung der Bandstruktur. Eine ausführliche Diskussion findet in Kapitel 8 statt. Durch die gegenläufige Verschiebung der d -Zustände ergibt sich ein Überschuss von α -Elektronen, z.B. sind mit dem LDA-Funktional bei $a = 5.00 \text{ \AA}$ ca. 3.7 α -Elektronen mehr in den Fe- d -Bändern. Dies hat eine endliche Magnetisierung des Systems zur Folge. Für große Gitterkonstanten verändern sich zusätzlich die Bandstrukturen von α - und β -Spins.

Bei größer werdenden Gitterkonstanten bewegen sich die Ladungen vom Eisen zum Silizium. Das Eisen versucht die atomare d^6 -Konfiguration zu erreichen. Die Zustände werden lokalisierter, was auch in der Zustandsdichte bei großen Gitterkonstanten zu beobachten ist. Eine Vergleich der Band-Platzierung ergibt ebenfalls geringere Bandbreiten bei größeren Gitterkonstanten. Die in Abschnitt 6.1.2 berechneten Bandbreiten der Fe- d -Bänder für $a=4.493 \text{ \AA}$ betragen ca. 3.1 eV (LDA-Funktional) und 3.3 eV (PW91-Funktional). Eine Vergrößerung der Gitterkonstante führt beim LDA-Funktional zu

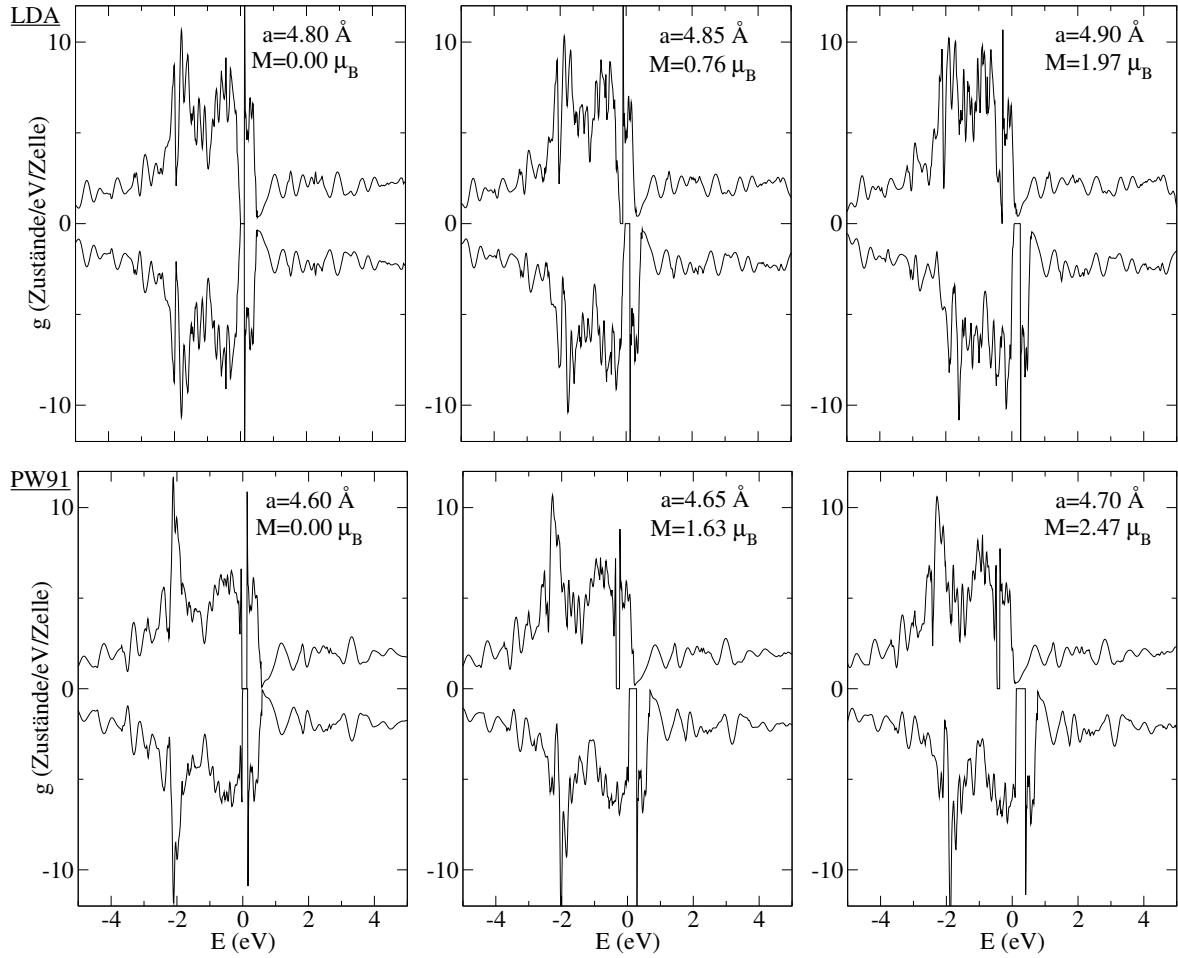


Abb. 6.19: Zustandsdichte für FeSi in Abhängigkeit von der Gitterkonstante für die jeweils optimierte Geometrie. In den oberen Graphen sind die Ergebnisse für das LDA-Funktional, in den unteren die für das PW91-Funktional dargestellt. In den beiden linken Bildern ist die totale Magnetisierung M Null und FeSi isolierend. Die Magnetisierung steigt von links nach rechts und FeSi wird metallisch.

einer Bandbreite von 2.3 eV bei $a = 4.80 \text{ \AA}$ und beim PW91-Funktional bei $a=4.60 \text{ \AA}$ zu einer Bandbreite von 2.9 eV. Die Bandbreiten werden kleiner, d.h. die Coulomb-Abstoßung wird dementsprechend größer. Für die Elektronen wird es energetisch günstiger, einfach besetzte Orbitale zu bilden, so dass das System entsprechend den Hund-schen Regeln zum Magnetismus tendiert. Durch die Austauschspaltung wird auch die Bandlücke in den Energiebändern der α - und β -Elektronen gegeneinander verschoben, wodurch sich die Energielücke schließt und das System metallisch wird. Bei großen Gitterabständen verändert sich zusätzlich die Bandstruktur infolge des stärkeren Magnetismus und einer damit verbundenen Umbesetzung der Elektronen.

Der Magnetismus ist über ein einfaches Kastenmodell erklärbar. Dazu wird die Zustandsdichte des Fe- d -Bandes durch einen Kasten genähert. Das Fe- d -Band wird

durch eine effektive Breite und eine konstante Zustandsdichte beschrieben. Über die Band-Platzierung Gl.(5.21) lässt sich die Bandbreite bestimmen. Die Verkleinerung der Bandbreite bei größer werdenden Gitterkonstanten wird vernachlässigt. Für die LDA wird die Bandbreite bei $a=4.80 \text{ \AA}$ und für das PW91-Funktional bei $a=4.60 \text{ \AA}$ verwendet. Die konstante Zustandsdichte ergibt sich aus der Bedingung, dass in dem Fe- d -Band jeweils fünf Zustände für die α - und β -Elektronen vorhanden sind. Aus der Verschiebung der Zustandsdichte der α - und β -Elektronen in Abb. 6.19 infolge der Austauschspaltung lässt sich die Magnetisierung mit dem Kastenmodell berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 dargestellt.

	DFT-Rechnungen		Kastenmodell
	$M (\mu_B)$	$v(eV)$	$M(\mu_B)$
LDA			mit $g(E) = 8.7 \frac{1}{\text{eV}}$ und $w = 2.3 \text{ eV}$
$a = 4.85 \text{ \AA}$	0.8	0.14	1.2
$a = 4.90 \text{ \AA}$	2.0	0.33	2.9
PW91			mit $g(E) = 6.9 \frac{1}{\text{eV}}$ und $w = 2.9 \text{ eV}$
$a = 4.65 \text{ \AA}$	1.6	0.30	2.1
$a = 4.70 \text{ \AA}$	2.5	0.41	2.8

Tabelle 6.6: Vergleich der Magnetisierungen M für das LDA- und das PW91-Funktional für verschiedene Gitterkonstanten a . Die Magnetisierungen beziehen sich auf die Einheitszelle mit Fe_4Si_4 . v entspricht der Verschiebung der Zustandsdichte von α - und β -Elektronen infolge der Austauschspaltung in Abb. 6.19. Das d -Band im Kastenmodell wird durch die konstanten Zustandsdichte $g(E)$ eines Spinkanals und der effektiven Breite w des Bandes beschrieben. Die Magnetisierung im Kastenmodell ergibt sich durch $M = g(E) \cdot v \cdot \mu_B$. Bei einer Einheitszelle mit Fe_4Si_4 werden 20 Zustände pro Spinkanal benötigt (z.B. für LDA: $8.7 \cdot 2.3 \approx 20$), damit das d -Band eines Fe-Atoms insgesamt 10 Zustände (fünf pro Spinkanal) enthält.

Trotz der vereinfachten Beschreibung des d -Bandes und der Vernachlässigung der Abhängigkeit der Bandbreite von der Gitterkonstante liefert die Näherung des Kastenmodells eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den Magnetisierungen der DFT-Rechnungen. Eine Berücksichtigung der Bandlücke verbessert die Beschreibung. Durch die gegenläufige Verschiebung der Zustandsdichten bei Vergrößerung der Gitterkonstante befindet sich nur in einem Spinkanal eine Lücke unterhalb der Fermi-Energie. In dem Majoritätskanal stehen weniger Zustände für die Elektronen zur Verfügung als in dem anderen Spinkanal. Dadurch wird die Differenz der Elektronen mit unterschiedlichem Spin geringer. Die Magnetisierung wird im Vergleich zu einem Kastenmodell ohne Lücke kleiner. Eine Abschätzung ist mit der Annahme einer Lücke im Majoritätskanal von ca. 0.05 eV möglich. Die Magnetisierung reduziert sich dann um ca. $0.4 \mu_B$ (LDA-Funktional) bzw. um ca. $0.3 \mu_B$ (PW91-Funktional).

Die Situation bei dem Phasenübergang mit dem B3LYP-Funktional in Abb. 6.20 bedarf einer anderen Beschreibung, da dort ein Übergang 1. Ordnung stattfindet. Neben der unmagnetischen Phase existiert noch die magnetische Lösung, die für kleinere Gitterkonstanten energetisch ungünstiger ist, jedoch bei Vergrößerung des Gitterabstandes eine niedrigere Energie aufweist. Die Minimierung der totalen Energie ist die Ursache für den Phasenübergang.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Phasen liegt in der unterschiedlichen Besetzung der einzelnen d -Orbitale. In der magnetischen Phase vergrößert sich die Besetzung des d_{xy} -, d_{xz} - und des d_{yz} -Orbitals, während sich in den beiden anderen d -Orbitalen die Ladung verringert, z.B. bei $a=4.80$ Å um ca. $0.2 |e|$ für jedes Orbital. Weiterhin verringert sich die Ladung des Fe-Atoms stärker bei gleicher Gitterkonstante infolge des Bestrebens zur d^6 -Konfiguration. Beim magnetischen Zustand ist die räumliche Verteilung der Elektronen anders, dies führt zu einer anderen Bandstruktur bzw. Zustandsdichte. Das Bild des Bandferromagnetismus ist zur umfassenden Erklärung des magnetischen Zustandes nicht ausreichend. Eine Verschiebung der Zustandsdichten für α - und β -Elektronen ist erkennbar, dennoch werden die Zustandsdichten unterschiedlich stark verändert. Die Veränderung ist im Wesentlichen auf die Beimischung des nicht-lokalen Austausches im B3LYP-Funktional zurückzuführen. Die unterschiedlichen Zustandsdichten für α - und β -Elektronen traten sehr deutlich beim HF-Verfahren auf, siehe Abb. 6.11.

Bei der Vergrößerung der Gitterkonstante tritt mit den DFT-Verfahren ein Me-

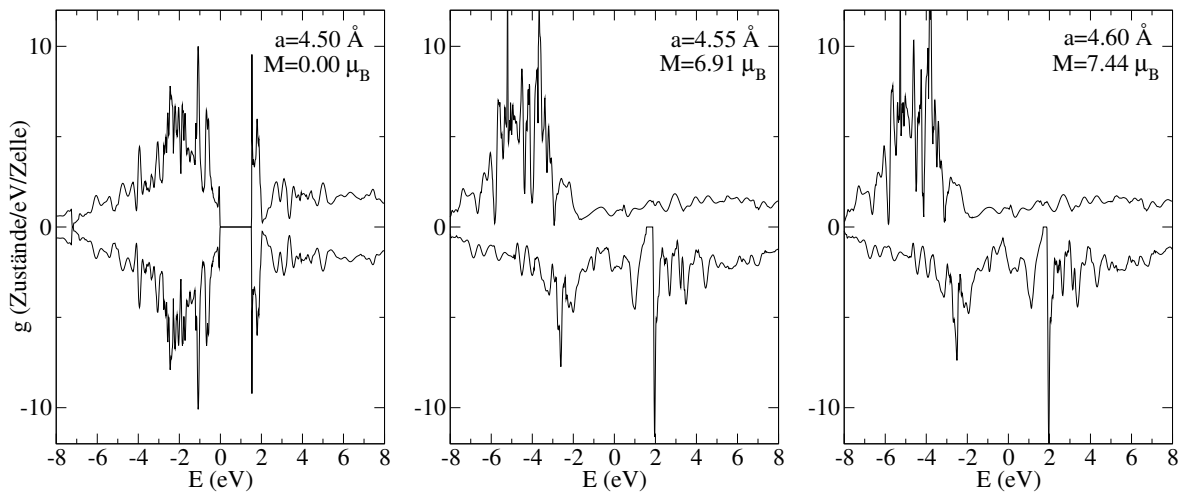


Abb. 6.20: Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Gitterkonstante für die jeweils optimierte Geometrie berechnet mit B3LYP. Es sind jeweils die Zustandsdichten der energetisch niedrigsten Phase dargestellt. Bei dem linken Bild ist die totale Magnetisierung Null und FeSi ein Isolator. Die Magnetisierung steigt von links nach rechts, entsprechend den Datenpunkten aus Abb.6.15.

tall-Isolator-Übergang auf. Dies scheint zunächst ungewöhnlich, da das System beim Auseinanderziehen metallisch wird. Die Ursache ist der Übergang von einem unmagnetischen in einen magnetischen Zustand. Die Bandlücke im magnetischen Zustand schließt sich aufgrund der gegenläufigen Verschiebung der α - und β -Bänder durch die Austauschwechselwirkung.

Kapitel 7

Ergebnisse der Studien für FeGe

Die Motivation zur Untersuchung von FeGe tendiert in die gleiche Richtung wie bei FeSi – die Rolle der Korrelationen und des nicht lokalen Austausches sollen analysiert werden. Weiterhin lässt der Metall-Isolator-Übergang in FeSi bei Vergrößerung der Gitterkonstante vermuten, dass bei FeGe auch ein Übergang auftritt, jedoch bei Verkleinerung der Gitterkonstante. Die Untersuchungen eines möglichen Metall-Isolator-Übergangs in FeGe könnten eine Erklärung des konzentrationsabhängigen Phasenübergangs in $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ liefern. Eine wesentliche Fragestellung bezieht sich auf die unterschiedlichen Eigenschaften beider Verbindungen. FeSi ist ein unmagnetischer Halbleiter, FeGe hingegen ein metallischer Magnet. Bei diesen beiden Verbindungen ändern sich infolge des Austausches von Silizium (Ordnungszahl 14) durch Germanium (Ordnungszahl 32) die Grundzustandseigenschaften wesentlich, während sich die experimentelle Gitterkonstante um 4 % in FeGe vergrößert. In den folgenden Abschnitten sollen die möglichen Ursachen und die zu berücksichtigenden Einflüsse näher beleuchtet werden.

Für alle Rechnungen an FeGe wurde die optimierte Basis entsprechend Abschnitt 5.2.2 und Anhang A.5 verwendet. Der reziproken Raum wurde in $16 \times 16 \times 16$ Gitterpunkte eingeteilt. Für alle DFT-Verfahren wurde eine thermische Verbreitung berücksichtigt: $T_{\text{SMEAR}} = 0.005E_h \approx 0.136$ eV, für Details siehe Anhang A.3. Die numerische Integration wurde mit einem vergrößerten Gitter von 75 radialen Punkten und 434 Winkelpunkten durchgeführt.

Zunächst wird der sich ergebende Grundzustand der verschiedenen Verfahren verglichen. Auch der Einfluss des Ge-Atoms wird dabei untersucht, um anschließend den auftretenden Metall-Isolator-Übergang zu erklären. Sowohl der Vergleich der verschiedenen Verfahren als auch eine direkte Bezugnahme zu FeSi stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

7.1 Vergleich der Verfahren

Bei FeGe kann der Einfluss des nicht lokalen Austausches und der Korrelationseffekte auf einen magnetischen Zustand untersucht werden. Als Parameter der Rechnungen wurde die experimentell bestimmte Geometrie benutzt: $a = 4.70 \text{ \AA}$, $u_{Fe} = 0.1352$ und $u_{Ge} = 0.8414$, siehe Tabelle 2.1. Bei allen vier untersuchten Verfahren ist ein magnetischer Zustand energetisch günstiger als der unmagnetische. Die Besetzungsanalyse nach Mulliken ist in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Zwischen dem LDA- und dem PW91-Funktional sind keine wesentliche Unterschiede zu sehen, da das PW91-Funktional zusätzlich Gradientenkorrekturen berücksichtigt. Diese haben einen Einfluss auf die Ladungsdichte bei starker Dichteänderung z.B. am Kern. Bei den weiter entfernten Elektronen ist der Einfluss weniger stark. Die Gesamtladung beim B3LYP-Funktional zeigt keine starken Veränderungen. Das Eisen ist nur beim HF-Verfahren leicht positiv geladen, die anderen Verfahren ergeben eine negative Ladung.

			LDA	PW91	B3LYP	HF
$(\alpha + \beta)$	Fe d	(e)	7.10	7.07	6.98	6.17
	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	(e)	1.41	1.41	1.54	1.29
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	(e)	1.43	1.42	1.19	1.16
	Fe total	(e)	26.75	26.73	26.74	25.53
	Ge total	(e)	31.25	31.27	31.26	32.47
$(\alpha - \beta)$	M_{Fe}	(μ_B)	0.97	1.17	2.35	3.52
	M_{Ge}	(μ_B)	-0.09	-0.12	-0.21	-0.20
	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	(e)	0.18	0.22	0.35	0.71
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	(e)	0.22	0.27	0.71	0.84
(α)	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	(e)	0.80	0.82	0.95	1.00
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	(e)	0.83	0.85	0.95	1.00
(β)	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	(e)	0.61	0.60	0.60	0.29
	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	(e)	0.61	0.58	0.24	0.16

Tabelle 7.1: Die resultierenden Ladungen sowie die Magnetisierungen von Eisen und Germanium, berechnet mit Hilfe der Besetzungsanalyse nach Mulliken bezüglich der α - und β -Spins. Sowohl die Gesamtladung von Eisen (Fe total) und Germanium (Ge total) als auch die auf die Fe- d -Basisfunktionen (Fe d) projizierte sind dargestellt. Bei den Fe- d -Basisfunktionen wird zwischen der Besetzung von d_{xy} (gleich d_{yz} und d_{zx}) und von $d_{x^2-y^2}$ (gleich d_{z^2}) unterschieden. Weiterhin sind die magnetischen Momente von Eisen (M_{Fe}) und Germanium (M_{Ge}) und die Besetzung der Orbitale bezüglich der α - und β -Spins aufgeführt. Die Ergebnisse wurden für die verschiedenen Verfahren mit der experimentell bestimmten Geometrie (Tabelle 2.1) berechnet.

Der nicht lokale Austausch begünstigt das Streben in die d^6 -Konfiguration, so dass das d -Band für das HF-Verfahren mit ca. sechs Elektronen gefüllt ist. Durch die lokalisierte Beschreibung der d -Orbitale ist eine Doppelbesetzung der Zustände unerwünscht. Es ergibt sich ein magnetisches Moment von ca. $3.5 \mu_B$ pro Fe-Atom. Die Magnetisierung mit dem B3LYP-Funktional liegt aufgrund der geringen Beimischung des nicht lokalen Austausches zwischen der LDA und dem HF-Verfahren. Trotz der Verringerung der Fe- d -Ladung aufgrund des Strebens zur d^6 -Konfiguration ist das Ge-Atom beim HF-Verfahren leicht negativ geladen. Die leicht negative Ladung ergibt sich aus der Abgabe von Elektronen aus den Fe- p -Bänder an das Germanium. Durch diese Abgabe tragen auch die nun nicht vollständig gefüllten Fe- p -Bänder zur Magnetisierung des Eisens bei.

Die B3LYP-Ergebnisse unterscheiden sich von den anderen Verfahren durch die Besetzung ($\alpha + \beta$ und $\alpha - \beta$) der einzelnen d -Orbitale. Im Vergleich zum LDA- bzw. PW91-Funktional werden die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale stärker mit beiden Spinsorten besetzt, während die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale hauptsächlich von einer Spinsorte bevölkert werden und somit die größeren magnetischen Momente erzeugen. Die Analyse der α -Elektronen zeigt, dass durch den nicht lokalen Austausch die Besetzung mit nur einem Spin pro Orbital entsprechend den Hundschen Regeln erfolgt.

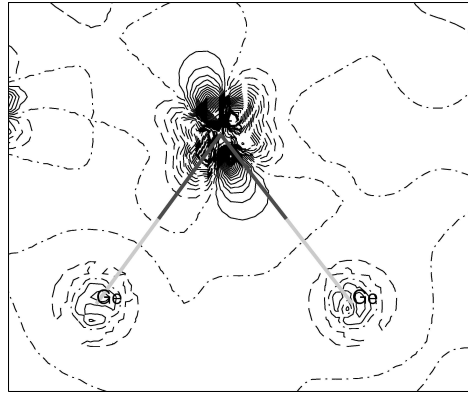


Abb. 7.1: Differenzen der Ladungsdichten für FeGe in der Umgebung eines Fe-Atoms. Die Differenzen ergeben sich aus der Subtraktion von Ladungsdichten berechnet mit dem PW91- und dem B3LYP-Funktional: $\rho_{PW91} - \rho_{B3LYP}$. Eine durchgezogene Linie entspricht positiven, eine gestrichelte negativen Werten und die punkt-gestrichelten Linien dem Wert 0. Die Ladungsdichte-Differenzen sind in einem Bereich von $-0.1 |e|/a_0^3$ bis $0.1 |e|/a_0^3$ dargestellt. Je eine Linie entspricht einem Inkrement von $0.005 |e|/a_0^3$. Ungefähr in der Mitte des Graphens ist das Fe-Atom positioniert. In der linken unteren Ecke befindet sich das am dichtesten liegende Ge-Atom (nächster Nachbar), welches auf der [111]-Richtung des Kristalls liegt. Die Ladungsdichte-Differenz ist in der aus den drei Atomen (Fe, Ge, Ge) bestehenden Ebene dargestellt und entspricht einem Schnitt durch die räumliche Ladungsdichte. Der Schnitt geht durch den übernächsten Nachbarn. Zusätzlich ist die Verbindungslinie zwischen den Kernen eingezeichnet. Sie ändert bei halber Entfernung die Graustufe.

Zusammenfassend betrachtet erhöht die Beimischung des nicht lokalen Austausches die Magnetisierung und fördert die unsymmetrische Besetzung der einzelnen d -Orbitale. Diese Interpretation ergibt sich auch aus dem Vergleich der Ladungsdichten beim PW91- und beim B3LYP-Funktional, siehe Abb. 7.1. Die Ladungsdichte ändert sich im Wesentlichen in der Nähe des Fe-Atoms, wobei die verstärkte Besetzung einzelner d -Orbitale deutlich zu erkennen ist. Bei der vollständigen Vernachlässigung der Korrelationen erfolgt die Besetzung der Orbitale entsprechend den Hundschen Regeln.

7.2 Geometrieoptimierung für FeGe

Aufgrund des erhöhten Atomradius von Germanium sollte sich die Gleichgewichtskonstante im Vergleich zu FeSi vergrößern. Dies ergibt sich aus Geometrieoptimierungen sowohl mit als auch ohne Spinpolarisation. Die magnetischen Gleichgewichtszustände haben bei allen DFT-Verfahren eine niedrigere Energie als die unmagnetischen, d. h. FeGe besitzt im Rahmen dieser Rechnungen einen magnetischen, metallischen Grundzustand. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Für das HF-Verfahren konnte die magnetische Gleichgewichtskonstante nicht bestimmt werden, da diese bei sehr viel größeren Gitterkonstanten zu finden ist. Eine Optimierung der internen Geometrie wurde bis zu einer Gitterkonstanten von $a = 5.30 \text{ \AA}$ durchgeführt. Bei höheren Gitterabständen konnte keine konvergente Lösung der Selbstkonsistenzgleichung gefunden werden. Die berechneten Gitterkonstanten der DFT-Verfahren liegen in der Nähe der experimentell bestimmten Gitterkonstante ebenso die internen Koordinaten und der Kompressionsmodul. Ein Vergleich mit berechneten Werten ist nicht möglich, da bei den wenigen bestehenden *Ab-initio*-Rechnungen keine Geometrieoptimierung an diesem System durchgeführt wurde.

	a (\AA)	u_{Fe}	u_{Ge}	B (GPa)	M (μ_B)	E_{FM-NM} (eV)
LDA	4.54	0.137	0.840	223	0.16	-0.001
PW91	4.66	0.136	0.842	176	1.00	-0.187
B3LYP	4.83	0.132	0.844	110	2.30	-2.669
Experiment	4.70 [14]	0.1352 [14]	0.8414 [14]	147 [38]	1.00 [12]	

Tabelle 7.2: Resultate der strukturellen Eigenschaften für Geometrieoptimierung mit Spinpolarisation von FeGe für die DFT-Verfahren. E_{FM-NM} ist die Differenz der Energie zwischen der magnetischen und der unmagnetischen Lösung. Die Lösungen mit Spinpolarisation liegen im Vergleich zu Rechnungen ohne Spinpolarisation energetisch tiefer und sind somit der Grundzustand von FeGe. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante wurden die internen Koordinaten von Eisen u_{Fe} und von Germanium u_{Ge} optimiert. Neben dem Kompressionsmodul B ist die totale Magnetisierung M pro Formeleinheit dargestellt.

Ebenso ist kein Vergleich des Kompressionsmoduls mit theoretisch bestimmten Werten möglich.

Die DFT-Verfahren zeigen unterschiedliche Werte für die Magnetisierung. Dass das B3LYP-Funktional die größte Magnetisierung aufweist, ist in der relativ großen Gitterkonstante und der Beimischung des nicht lokalen Austausches begründet. Infolge der großen Gitterkonstante sind die Fe-*d*-Zustände stärker lokalisiert, dadurch wird die Doppelbesetzung der Orbitale energetisch ungünstiger. Der Unterschied zwischen dem LDA- und dem PW91-Funktional ist in Analogie zur Entstehung des Bandferromagnetismus in FeSi auf die kleinere Gleichgewichtsgitterkonstante bei der LDA zurückzuführen.

Der Vergleich in Abb. 7.2 von Optimierung mit Spinpolarisation und Rechnungen mit Spinpolarisation, die die optimierte Geometrie des unmagnetischen Zustandes nutzen, zeigen für das LDA- und das PW91-Funktional keine wesentlichen Unterschiede in der Energie. Lediglich beim B3LYP-Funktional sind größere Unterschiede zu beobachten. Für das LDA- und das PW91-Funktional kann für den magnetischen Zustand die Geometrie der nicht so rechenintensiven unmagnetischen Optimierung verwendet werden. Beim B3LYP-Funktional muss jedoch eine vollständige Optimierung mit Spinpolarisation durchgeführt werden, um den energetisch niedrigsten magnetischen Zustand zu erhalten.

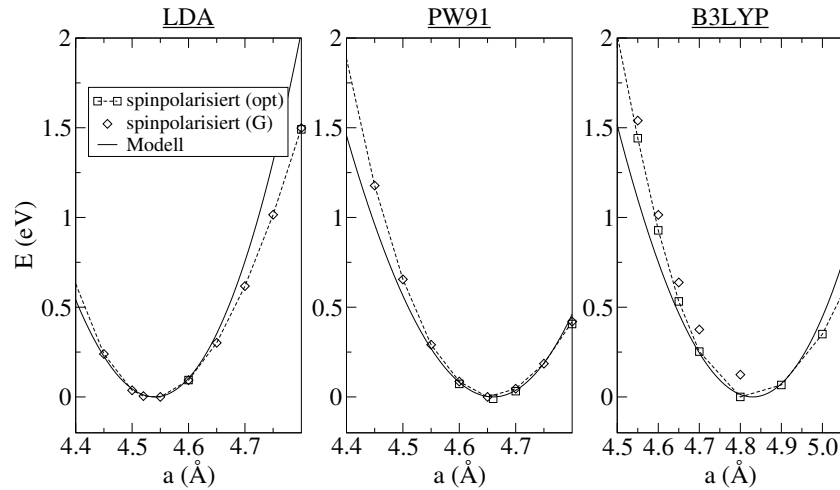


Abb. 7.2: Potentialkurven des magnetischen Zustandes von FeGe in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a . Die totale Energie E ist bezüglich des Minimums aufgetragen. Es sind sowohl Ergebnisse für die Optimierung mit Spinpolarisation (Quadrat) als auch Rechnungen mit Spinpolarisation unter Verwendung der optimierten Geometrie des unmagnetischen Zustandes (Raute mit (G)) zu sehen. Die Magnetisierung nimmt mit kleiner werdenden Gitterkonstante ab. Zusätzlich ist die Näherung durch das Modell mit konstantem Kompressionsmodul $\Delta E = B \left[V_0 - V + V \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$ dargestellt. Der verwendete Kompressionsmodul B und das zugehörige Gleichgewichtsvolumen V_0 sind Tabelle 7.2 entnommen.

In der Nähe der Gleichgewichtskonstante ist der magnetische Zustand von FeGe durch das Modell mit konstantem Kompressionsmodul Gl. (6.1) beschreibbar. Die gute Übereinstimmung um die Gleichgewichtskonstante folgt aus der geringen Änderung der internen Koordinaten. Für größere und kleinere Gitterkonstanten ist die Änderung der internen Koordinaten bzw. des Kompressionsmoduls zu berücksichtigen.

Die experimentell bestimmte Magnetisierung von $1 \mu_B$ pro Fe-Atom steht in Übereinstimmung mit dem magnetischen Moment beim PW91-Funktional, siehe Tabelle 7.3. Die Abweichung mit dem LDA-Funktional vom experimentell bestimmten Wert ist auf die kleinere Gleichgewichtsgitterkonstante zurückzuführen. Bei der experimentellen Gitterkonstante von $a = 4.70 \text{ \AA}$ beträgt das magnetische Moment in der LDA ca. $1 \mu_B$ pro Fe-Atom, siehe Abschnitt 7.1. Im Gegensatz zu FeSi sind stärkere Unterschiede von den neutralen Atomen zu beobachten, wobei die Unterschiede in den Gesamtladungen von Eisen und Germanium zwischen den einzelnen Verfahren nicht besonders groß sind. Eine zusätzliche Analyse der Überlapp-Population deutet wie bei FeSi auf einen kovalenten Charakter der Bindung hin. Germanium hat wie Eisen eine Elektronegativität von 1.8, so dass die aus der Besetzungsanalyse der Überlapp-Population gewonnene Schlussfolgerung der Kovalenz plausibel ist.

Die Beimischung des nicht lokalen Austausches in dem B3LYP-Funktional führt zu einer größeren Gleichgewichtsgitterkonstante und einer geringeren Besetzung der Fe- d -Orbitale. Das System ist mit dem B3LYP-Funktional der atomaren d^6 -Konfiguration näher. Durch die stärkere Trennung der Fe-Atome und der damit verbundenen stärkeren Lokalisierung ist es energetisch günstiger, die Zustände einfach zu besetzen, so dass die Magnetisierung im Vergleich zum LDA- und zum PW91-Funktional größer ist. Ein weiterer Unterschied liegt in den unterschiedlichen Besetzungen der d -Orbitale beim B3LYP-Funktional. Die Differenz zwischen dem d_{xy} -, d_{xz} - bzw. d_{zy} -Orbital und dem d_{z^2} - bzw. $d_{x^2-y^2}$ -Orbital beträgt ca. $0.25 |e|$. Das LDA- und das PW91-Funktional besetzen sie ungefähr gleich stark.

	M_{Fe} (μ_B)	M_{Ge} (μ_B)	Fe sp ($ e $)	Fe d ($ e $)	Fe total ($ e $)	Ge total ($ e $)
LDA	0.17	-0.01	17.58	7.18	26.76	31.24
PW91	1.08	-0.11	17.63	7.10	26.73	31.27
B3LYP	2.51	-0.21	17.78	6.92	26.70	31.30

Tabelle 7.3: Die resultierenden Ladungen sowie die Magnetisierungen von Eisen und Germanium berechnet mit Hilfe der Besetzungsanalyse nach Mulliken. Sowohl die Gesamtladung von Eisen (Fe total) und Germanium (Ge total) als auch die auf die Fe- d -Basisfunktionen (Fe d) und auf die Fe- sp -Basisfunktionen (Fe sp) projizierten sind dargestellt. Weiterhin sind die magnetischen Momente des Ge-Atoms (M_{Ge}) und des Fe-Atoms (M_{Fe}) aufgeführt. Die Ergebnisse wurden für die verschiedenen Verfahren aus der Rechnung mit Spinpolarisation mit der jeweiligen optimierten Geometrie aus Tabelle 7.2 berechnet.

7.2.1 Der magnetische Zustand von FeGe

Die geometrischen Unterschiede und die verschiedenen Ladungsverteilungen spiegeln sich auch in der Bandstruktur und der Zustandsdichte wider, siehe Abb. 7.3. Die geringe konstante Verschiebung der α - und β -Bänder mit der LDA infolge der Austauschaufspaltung ist der Grund für die geringe Magnetisierung. Beim PW91-Funktional ist neben der größeren Verschiebung auch noch eine Veränderung der Bänder zu erkennen, da die einzelnen d_z^2 - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale stärker von einer Spinsorte besetzt werden. Die Zustände an der Fermi-Kante haben d -Charakter. Bei den DFT-Verfahren gibt es nur mit dem B3LYP-Funktional eine Beimischung von Ge- sp -Zuständen.

Die Verschiebung der beiden Spinkanäle lässt sich über die Zustandsdichten in Abb. 7.3 abschätzen. Für das B3LYP-Funktional ist eine solche Abschätzung nicht sinnvoll, da sich die α - und β -Bänder zu stark ändern. Die Ursache liegt in der Besetzung der einzelnen d -Orbitale mit einer Spinsorte. Die effektive Breite der d -Zustände ergibt sich aus der Bestimmung der Band-Platzierung. Zusammengefasst sind die Ergebnisse in Tabelle 7.4.

Das Kastenmodell liefert eine gute Übereinstimmung mit den LDA-Resultaten. Eine Verbesserung erfolgt durch die Berücksichtigung der Bandlücke im Majoritätsspinkanal. Die Magnetisierung wird dadurch um ca. $0.3 \mu_B$ verringert. Die größeren Unterschiede mit dem PW91-Funktional bei dem Vergleich kommen durch die Veränderung der α - und β -Bänder zustande. Trotz der Abweichungen bei der Zustandsdichte ist eine Erklärung durch das Stoner-Modell entsprechend Abschnitt 3.3 möglich.

	DFT-Rechnungen		Kastenmodell
	$M (\mu_B)$	$v(eV)$	$M(\mu_B)$
			mit $g(E) = 6.6 \frac{1}{eV}$ und $w = 3.0 eV$
LDA	0.6	0.14	0.9
			mit $g(E) = 7.3 \frac{1}{eV}$ und $w = 2.7 eV$
PW91	4.0	0.85	6.2

Tabelle 7.4: Vergleich der totalen Magnetisierungen M für das LDA- und das PW91-Funktional. Die Magnetisierung M bezieht sich auf die Einheitszelle mit Fe_4Si_4 . Die Austauschaufspaltung ergibt sich aus der Verschiebung v der Zustandsdichte von α - und β -Elektronen, siehe Abb. 7.3. Die Magnetisierung im Kastenmodell ergibt sich aus $M = g(E) \cdot v \cdot \mu_B$, mit der konstanten Zustandsdichte $g(E)$ eines Spinkanals und der effektiven Breite w des d -Bandes. Bei einer Einheitszelle mit Fe_4Si_4 werden 20 Zustände pro Spinkanal benötigt (LDA: $6.6 \frac{1}{eV} \cdot 3.0 eV \approx 20$), damit das d -Band insgesamt 10 Zustände (fünf pro Spinkanal) enthält.

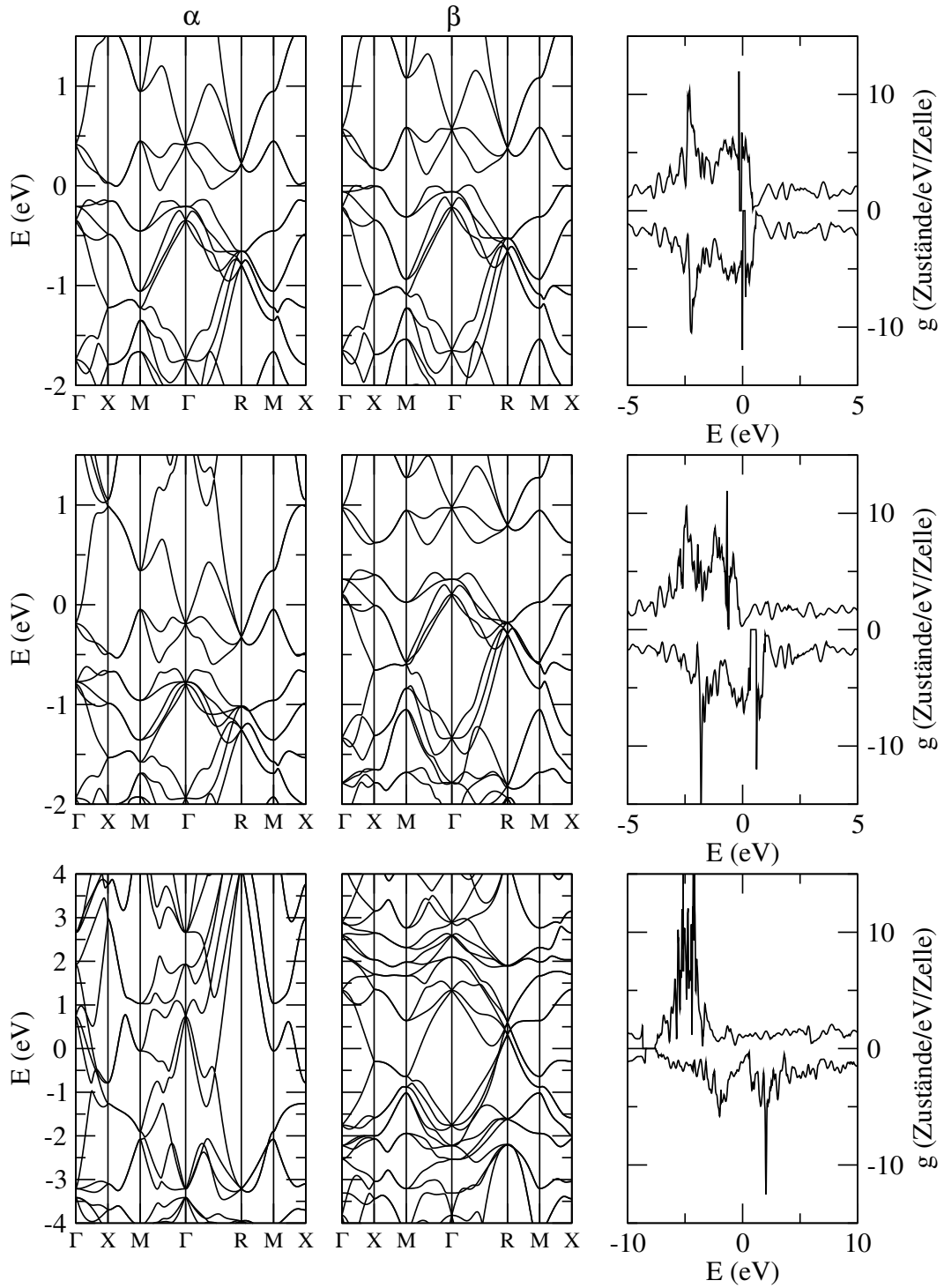


Abb. 7.3: Bandstruktur und Zustandsdichte für die verschiedenen Methoden berechnet mit der dazugehörigen optimierten Geometrie von FeGe aus Tabelle 7.2. Die oberste Reihe zeigt die Ergebnisse mit dem LDA-Funktional, die mittlere Reihe mit dem PW91-Funktional und die untere Reihe zeigt die Ergebnisse für das B3LYP-Funktional. Die Bandstruktur ist entlang der Hochsymmetriepunkte (Γ , R, M, X) im Impulsraum aufgetragen. Die Energie ist auf die Fermi-Energie bezogen.

Das Modell des Bandferromagnetismus, d.h. die Verschiebung der Bänder infolge der Austauschspaltung, erklärt auch für FeGe den Magnetismus des Grundzustandes. Für das B3LYP-Funktional ist dieses stark vereinfachte Modell zur Beschreibung des Magnetismus nicht ausreichend, da sich die Bänder der verschiedenen Spinkanäle zusätzlich stark ändern. Die verschiedenen deformierten α - und β -Bänder und die hohe Magnetisierung sind durch die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches begründet. Bevor darauf genauer eingegangen wird, soll der Einfluss der Ge-Atome auf die elektronische Struktur untersucht werden.

7.2.2 Die Auswirkungen der Ge-Atome im Vergleich zu FeSi

Über einen detaillierten Vergleich der spinunpolarisierten Optimierung von FeGe mit den Eigenschaften von FeSi in seiner optimierten Geometrie können die Auswirkungen der Ge-Atome untersucht werden.

Die strukturellen Eigenschaften des unmagnetischen Zustandes sind bei den DFT-Verfahren ähnlich, siehe Tabelle 7.5. Im Vergleich zu den DFT-Verfahren unterscheidet sich das HF-Verfahren wesentlich, nicht nur in den internen Koordinaten (besonders u_{Fe}), sondern auch in der Gleichgewichtsgitterkonstante. Diese große Gitterkonstante ist die Ursache für den sehr kleinen Wert des Kompressionsmoduls. Wie bei FeSi sind die nun größeren Gitterkonstanten beim B3LYP- und beim PW91-Funktional fast identisch. Die LDA ergibt wieder die kleinste Gitterkonstante. Für die einzelnen Verfahren ist die Gitterkonstante der unmagnetischen Gleichgewichtsgeometrie im Vergleich größer als bei FeSi, dies ist im allgemeinen auf die höhere Anzahl der abgeschlossenen Schalen und die breiteren p -Zustände des Germanium zurückzuführen.

Ebenso wie FeSi zeigt FeGe in seinem unmagnetischen Zustand eine Bandlücke. Da die Bandlücke innerhalb des d -Bandes liegt, kann die Verkleinerung der Bandlücke im Vergleich zu FeSi zum Teil auf die Reduzierung der Kristallfeldaufspaltung zurück-

	a (Å)	u_{Fe}	u_{Ge}	Δ_{ind} (eV)	B (GPa)
LDA	4.54	0.137	0.840	0.088	238
PW91	4.64	0.135	0.840	0.104	195
B3LYP	4.63	0.134	0.838	1.401	201
HF	5.15	0.167	0.828	1.468	33

Tabelle 7.5: Resultate der strukturellen Eigenschaften für die spinunpolarisierte Geometrieoptimierung von FeGe für das LDA-, das PW91- und das B3LYP-Funktional sowie für das HF-Verfahren. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtsgitterkonstanten wurden die internen Koordinaten von Eisen u_{Fe} und von Germanium u_{Ge} optimiert. Die Parameter der Geometrie, die indirekte Bandlücke Δ_{ind} und der sich ergebende Kompressionsmodul B sind dargestellt.

geführt werden. Beim LDA- und beim PW91-Funktional wird dieser Effekt besonders deutlich. Durch die Vergrößerung der Gitterkonstante sind die Ge-Nachbarn bei ähnlichen Ladungsunterschieden wie bei FeSi weiter vom Eisen entfernt, d.h. die Kristallfeldaufspaltung wird kleiner. Dieses Argument kann durch die Bandstruktur unterstützt werden, siehe Abb. 7.4. Am R-Punkt wird die Aufspaltung gegenüber FeSi geringer, je

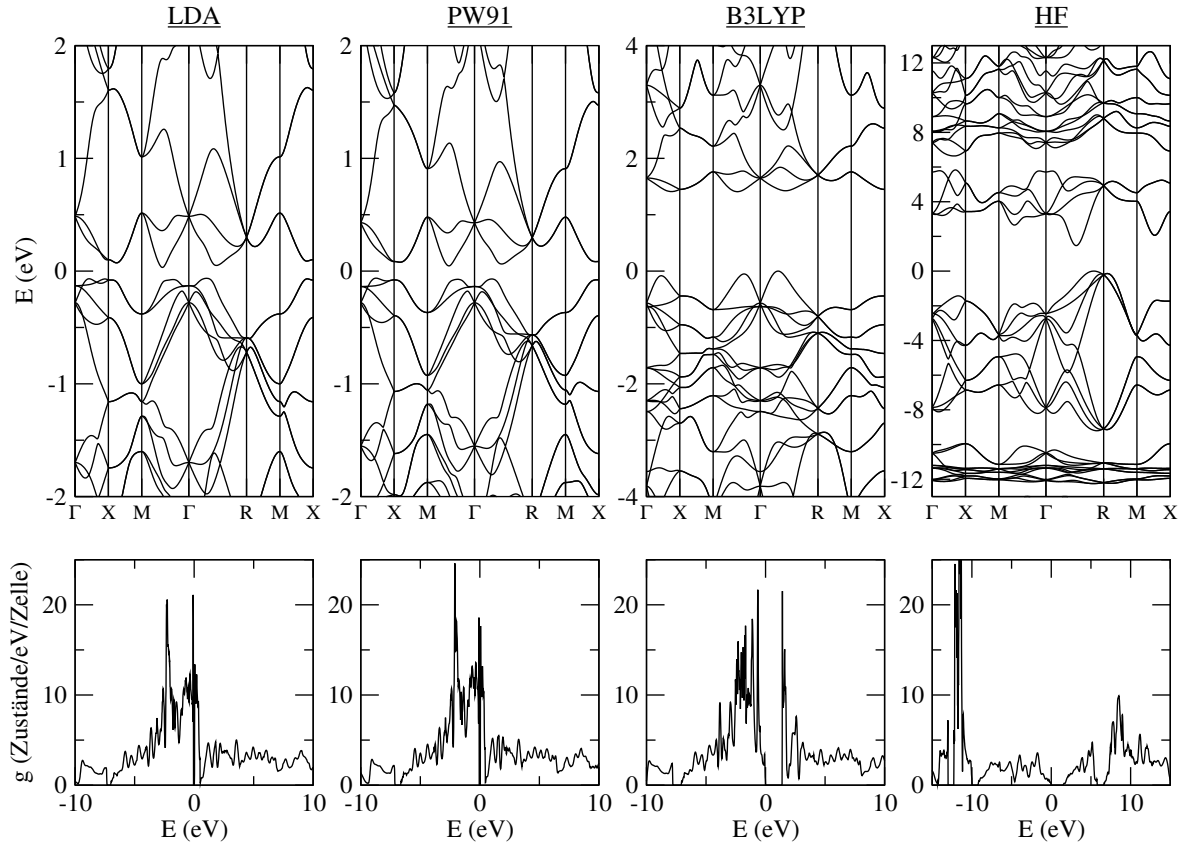


Abb. 7.4: Bandstruktur und Zustandsdichte von FeGe für die verschiedenen Methoden berechnet mit der dazugehörigen optimierten Geometrie aus Tabelle 7.5. Die Bandstruktur ist entlang der Hochsymmetriepunkte (Γ , R, M, X) im \mathbf{k} -Raum aufgetragen. Die Energie ist auf die Fermi-Energie bezogen.

nach Verfahren um bis zu 0.4 eV, vergleiche dazu Abb. 6.10. Beim B3LYP-Funktional ist neben der Verkleinerung der Kristallfeldaufspaltung noch ein weiterer Effekt zu berücksichtigen. Einen großen Einfluss auf die Bandlücke beim B3LYP-Funktional hat die Beimischung von breiten p -Zuständen in der Nähe der oberen Valenzbandkante. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen beim HF-Verfahren, da das B3LYP-Funktional nur einen Teil des nicht lokalen Austausches aufweist. Die Zustände beim HF-Verfahren um die Bandlücke sind p -artige Ge-Zustände. Die stark lokalisierten d -Zustände werden durch p -Zuständen auseinandergedrückt, so dass die besetzten Fe- d -Zustände bei ca. -11 eV liegen. Beim HF-Verfahren ergibt sich die relativ kleine Bandlücke im Ver-

gleich zu den HF-Rechnungen an FeSi aufgrund der breiten Ge- p -Zustände. Die Änderungen beim HF-Verfahren bezüglich der DFT-Verfahren treten infolge der großen Gitterkonstanten auf. Aufgrund der Geometrieoptimierung gibt es jetzt drei nächste Nachbarn statt sonst einem, gefolgt von drei übernächsten und einem überübernächsten Nachbarn. Die Gesamtladung von Eisen reduziert sich auf 25.56 $|e|$, während sich die von Germanium auf 32.44 $|e|$ erhöht. Mit dem HF-Verfahren versucht das System die d^6 -Konfiguration für das Eisen zu erreichen. Es ergibt sich eine Ladung von 6.38 $|e|$ in den d -Zuständen.

Die Ge-Atome vergrößern infolge der höheren Elektronenanzahl im Wesentlichen die Gleichgewichtsgitterkonstante. Dies ist besonders beim HF-Verfahren ausgeprägt. Bei den DFT-Verfahren ist in der Form der Bänder und ihrer Position zueinander keine drastische Veränderung gegenüber den FeSi-Bandstrukturen zu beobachten. Die Verkleinerung der Bandlücke konnte auf die Vergrößerung der Gitterkonstante und somit auf die Verkleinerung der Kristallfeldaufspaltung zurückgeführt werden. Das HF-Verfahren zeigt stark abweichendes Verhalten von den DFT-Verfahren, aufgrund der großen Gitterkonstante durch das Fehlen von Abschirmeffekten. Die breiten p -Zustände haben einen starken Einfluss auf die Bandstruktur.

7.3 Der Metall-Isolator-Übergang

Der theoretisch vorhergesagte Metall-Isolator-Übergang in FeSi bei Vergrößerung der Gitterkonstante lässt ebenfalls einen Übergang in FeGe bei Verkleinerung der Gitterkonstante vermuten. Auf theoretischer und experimenteller Seite ist das Hochdruckverhalten von FeGe noch ungeklärt.

Bis auf das HF-Verfahren zeigen alle untersuchten Verfahren einen Phasenübergang von einem magnetischen metallischen Grundzustand zu einer unmagnetischen isolierenden Phase bei Verkleinerung der Gitterkonstante, siehe Abb. 7.5. Sowohl die magnetische als auch die unmagnetische Gleichgewichtsphase sind durch ein Minimum in der Potentialkurve gekennzeichnet. Das HF-Verfahren zeigt bei der magnetischen Lösung kein Minimum, ergibt aber in dem untersuchten Bereich stets ein magnetisches „Metall“ mit großen magnetischen Momenten. Das LDA- und das PW91-Funktional zeigen einen Phasenübergang 2. Ordnung bei kleiner werdenden Gitterkonstanten, was hohen Drücken entspricht. Von einem endlichen Wert bei Normaldruck (Tabelle 7.2) geht die Magnetisierung mit steigendem Druck kontinuierlich gegen Null. Der Phasenübergang ist dem in FeSi sehr ähnlich, dort wurde das System bei einer Vergrößerung der Gitterkonstante metallisch und magnetisch. In FeGe verschwindet das ferromagnetische Moment durch erhöhten Druck, zusätzlich wird das System isolierend. Bei hohen Drücken kann ein Übergang von einem magnetischen Metall zu einem unmagnetischen Isolator vorhergesagt werden.

Eine genaue Analyse der Zustandsdichte in dem Übergangsbereich zeigt, dass es

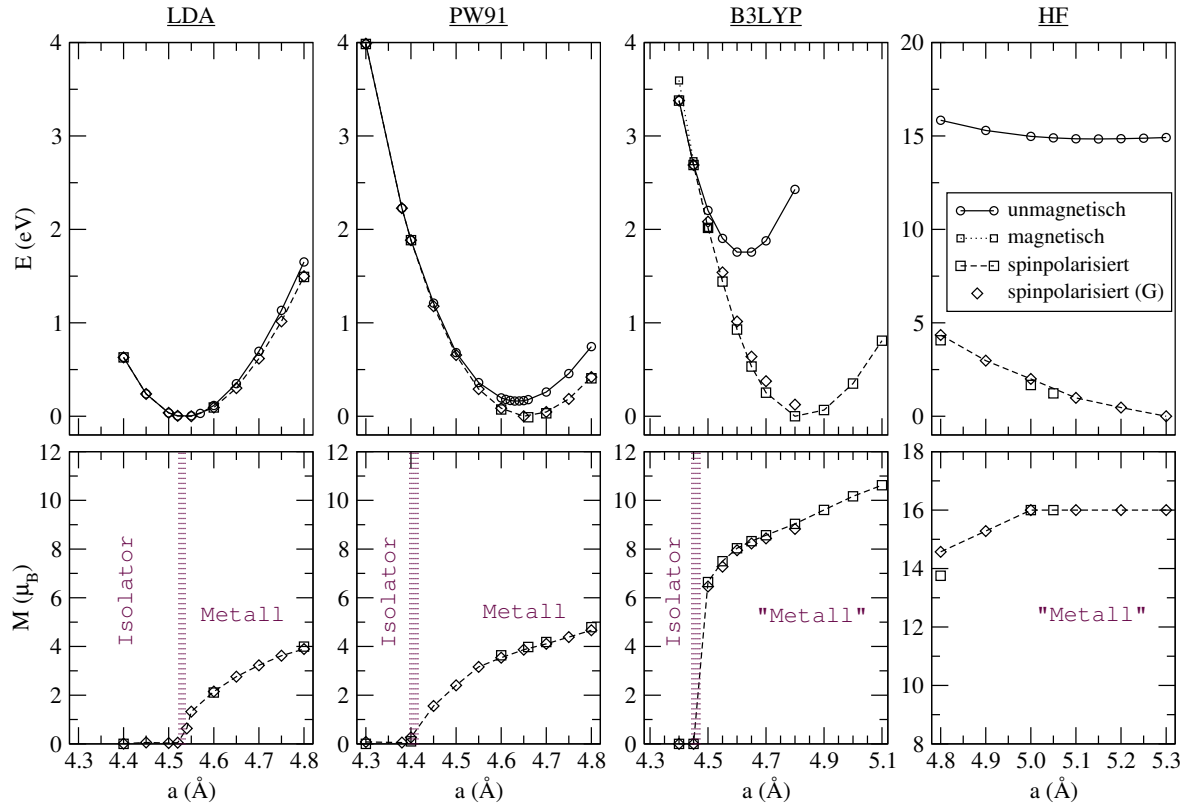


Abb. 7.5: Resultate der totalen Energie E und der Magnetisierung M der unterschiedlichen Verfahren für die Optimierungen mit und ohne Spinpolarisation. Dargestellt ist die unmagnetische, eine erzwungen magnetische und die spinpolarisierte Lösung. Es gibt zwei Sorten von Rechnungen mit Spinpolarisation: eine mit gleichzeitiger Geometrieoptimierung (großes Quadrat) und die Rechnungen (Raute mit (G)), die die optimierte Geometrie der unmagnetischen Optimierung benutzen. Die Ergebnisse sind auf die Einheitszelle bezogen (Fe_4Ge_4). Der gestrichelte Bereich in den unteren Graphen stellt den Übergangsbereich vom unmagnetischen Halbleiter zum magnetischen Metall bzw. „Metall“ dar.

zu einer gegenläufigen Verschiebung der α - und β -Bänder kommt, siehe Abb. 7.6. Der magnetische Zustand ist über den Bandferromagnetismus interpretierbar. Beim PW91-Funktional kommt aber noch eine stärkere Veränderung der beiden Spinbänder hinzu. Durch diese Verschiebung existiert keine Bandlücke beim Grundzustand. Bei steigendem Druck bewegen sich die α - und β -Bänder mit den Bandlücken aufeinander zu. Wenn die Bandlücken auf gleicher Höhe sind, wird das System isolierend. Die Unterdrückung der Austauschspaltung, also das Verschwinden des Magnetismus, ist die Ursache des Metall-Isolator-Übergangs in FeGe bei angelegtem Druck. Durch Verkleinern der Gitterkonstante verringert sich die Magnetisierung, da die d -Bänder breiter werden und somit die Coulomb-Abstoßung innerhalb der Bänder geringer wird. Für die Elektronen wird es energetisch günstiger, sich paarweise (antiparallel) in einem Orbital anzuordnen - die Magnetisierung nimmt ab.

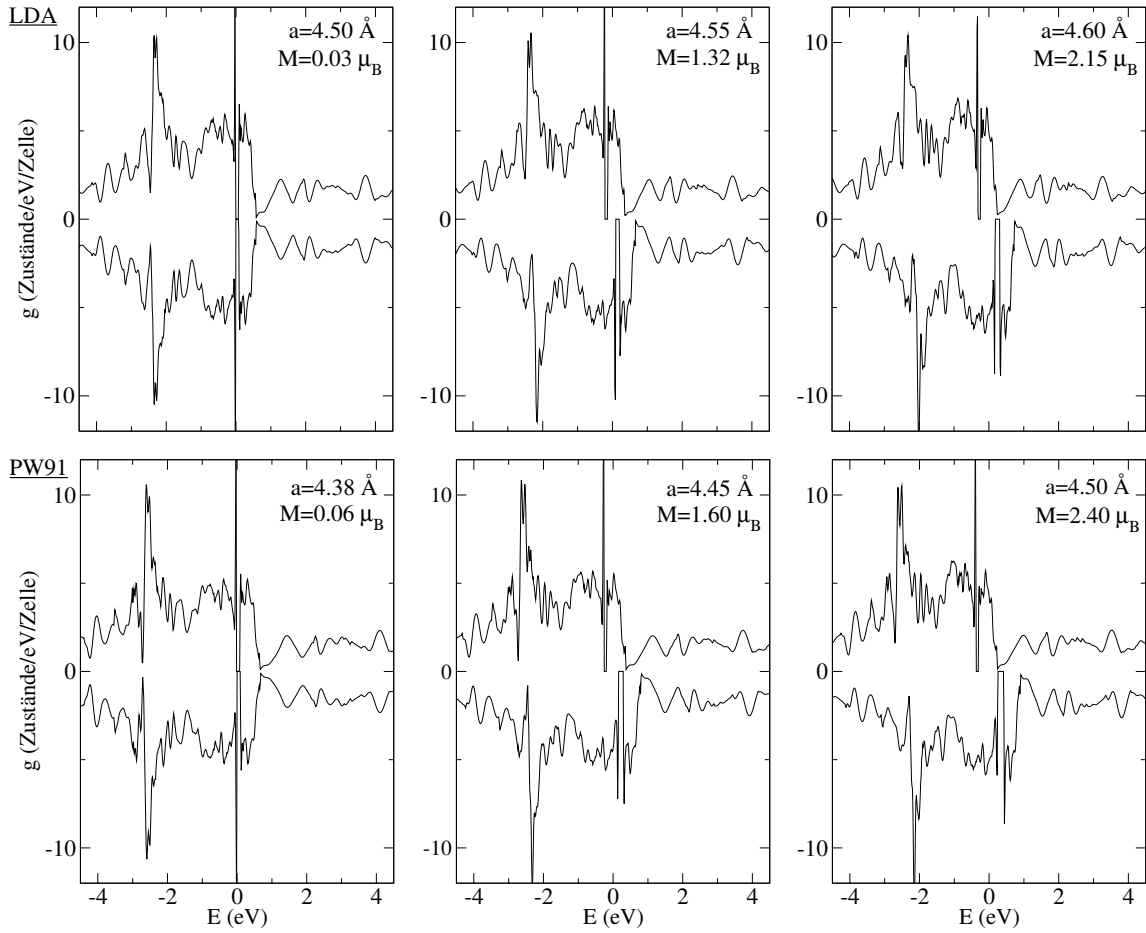


Abb. 7.6: Zustandsdichte von FeGe für die jeweils optimierte Geometrie mit verschiedenen Gitterkonstanten. In den oberen Graphen sind die Ergebnisse der LDA, in den unteren die für das PW91-Funktional dargestellt. Die Magnetisierung sinkt von rechts nach links bei kleiner werdenden Gitterkonstanten und das System wird ein Isolator.

Analog zu FeSi ist der Phasenübergang in FeGe mit dem B3LYP-Funktional zu verstehen. Der Übergang 1. Ordnung ergibt einen Sprung in der Magnetisierung infolge des Übergangs von einem magnetischen Zustand in einen unmagnetischen Zustand, siehe Abb. 7.7. Für hohe Drücke ist der unmagnetische Zustand energetisch günstiger, während für große Gitterkonstanten der magnetische bevorzugt wird. Die Potentialkurven schneiden sich. Wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, kann die Druckabhängigkeit des Übergangs berechnet werden. Es ergibt sich ein Metall-Isolator-Übergang bei ca. 35 GPa. Für das LDA- und das PW91-Funktional kann kein Druck angegeben werden, da der Enthalpieunterschied beider Phasen sehr gering ist. Durch eine sehr viel größere Anzahl von berechneten Datenpunkten in der Potentialkurve könnte die Auflösung der Enthalpie verbessert werden. Dies würde jedoch nicht notwendigerweise eine Bestimmung des Übergangsdruckes ermöglichen, da der Energieunterschied zwischen den Potentialkurven sehr gering ist und die Berechnungen der druckabhängigen Enthalpie

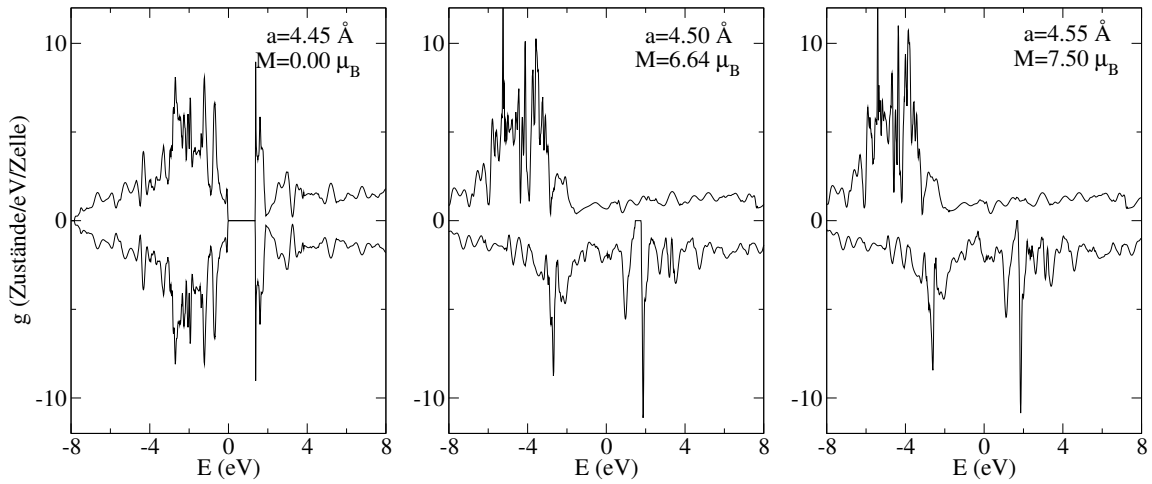


Abb. 7.7: Zustandsdichte für die jeweils optimierten Geometrien mit verschiedenen Gitterkonstanten berechnet mit dem B3LYP-Funktional. Es sind jeweils die Zustandsdichten der energetisch niedrigsten Phase dargestellt, siehe Abb. 7.5. Bei dem linken Bild ist die totale Magnetisierung null und FeGe ein Isolator. Die Magnetisierung sinkt von rechts nach links.

von der Ableitung der Potentialkurve abhängen. Der Übergang findet mit der LDA bei einer Reduzierung des Gleichgewichtsvolumen um ca. 3 % statt, mit dem PW91-Funktional hingegen bei einem ca. 17 % kleineren Volumen. Für den Metall-Isolator-Übergang mit dem B3LYP-Funktional ist das Volumen um 30 % zu reduzieren. Die Unterschiede in der benötigten Volumenänderung für den Übergang sind auf die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten der Verfahren zurückzuführen, da der Übergang bei allen DFT-Verfahren im Bereich von 4.4 bis 4.5 Å auftritt. Neben der Änderung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften ändert sich auch die interne Geometrie.

Die Entwicklung der internen Koordinaten ist in Abb. 7.8 dargestellt. Es ist eine ähnliche Entwicklung der internen Koordinaten in den einzelnen Verfahren wie bei FeSi zu beobachten, vergleiche dazu Abb. 6.16. Ein Unterschied in der internen Geometrie zwischen magnetischer und unmagnetischer Optimierung tritt schon beim LDA- und beim PW91-Funktional auf. Beim PW91-Funktional ist zusätzlich ein leichter Sprung in der Kurve nahe der Gitterkonstante, bei der der Übergang stattfindet, zu erkennen. Der Verlauf ist aber kontinuierlich. Im Gegensatz dazu verändern sich beim B3LYP-Funktional die internen Koordinaten sprunghaft während des Übergangs 1. Ordnung von der magnetischen Lösung zur unmagnetischen Lösung. Die Entwicklung der internen Koordinaten beim HF-Verfahren unterscheidet sich im Vergleich zu den DFT-Verfahren, was auf das Fehlen der Korrelationen zurückzuführen ist.

Das B3LYP-Funktional zeigt infolge des Metall-Isolator-Übergangs eine sprunghafte Änderung der internen Koordinaten. Dies sollte sich auch in den Fe-Ge-Abständen widerspiegeln. Sie sind in Abb. 7.9 dargestellt. Die drastische Änderung der internen Koordinaten beim Übergang hat eine Veränderung der Fe-Umgebung zur Folge. Bei der

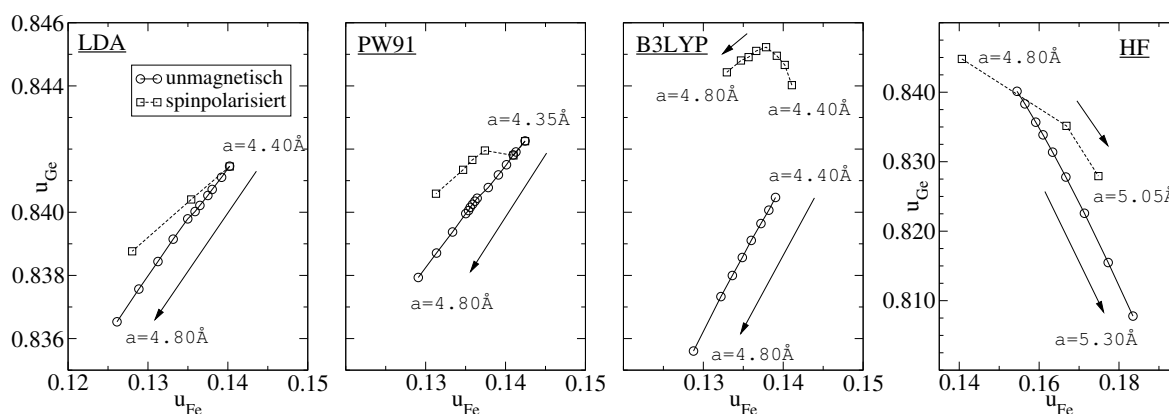


Abb. 7.8: Änderung der internen Koordinaten von FeGe durch die Optimierung für verschiedene Methoden. Für jede Methode sind die Ergebnisse der Optimierung mit Spinpolarisation und die der Optimierung ohne Spinpolarisation dargestellt, dementsprechend ergibt sich eine unmagnetische und eine spinpolarisierte Lösung. Die Magnetisierung der spinpolarisierten Lösung ändert sich entsprechend Abb. 7.5. Jeder Datenpunkt steht für eine bestimmte Gitterkonstante. Die Pfeile zeigen in Richtung der größer werdenden Gitterkonstanten. Die Werte der Gitterkonstanten sind am Anfang und am Ende der Linie gezeigt.

Betrachtung der Fe-Ge-Abstände in Abhängigkeit vom Druck zeigt sich, dass sich beim Übergang bei ca. 35 GPa nur der Abstand zwischen Eisen und den übernächsten Si-Nachbarn (d_2) drastisch ändert. Dies sollte mit experimentellen Methoden überprüfbar sein.

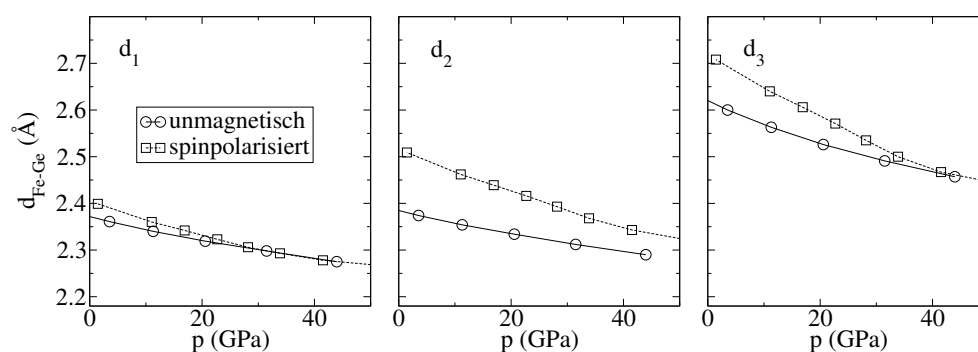


Abb. 7.9: Darstellung der zwischenatomaren Abstände der Geometrieoptimierung mit Spinpolarisation und der Geometrieoptimierung ohne Spinpolarisation berechnet mit dem B3LYP-Funktional. Abgebildet sind die Ergebnisse für die Abstände $d_{\text{Fe-Ge}}$ zwischen Eisen und dem nächsten Ge-Nachbarn (d_1), dem übernächsten Ge-Nachbarn (d_2) und dem überübernächsten Ge-Nachbarn (d_3). Die Änderung der Abstände tritt durch die Verschiebung der Atompositionen infolge der Geometrieoptimierung auf. Die Graphen sind Funktionen des Drucks, die durch Differentiation der totalen Energie entsprechend dem Abschnitt 5.1.1 berechnet worden sind.

Kapitel 8

Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zu den Experimenten

Bei dem Vergleich der Ergebnisse aus den *Ab-initio*-Rechnungen mit experimentellen Untersuchungen ist eine Unterteilung bezüglich der Grundzustandseigenschaften und Eigenschaften, die sich aus den Anregungen ergeben, zu berücksichtigen. Die berechneten Grundzustandseigenschaften wie z.B. Gleichgewichtsgeometrie und Kompressionsmodul sind in der jeweiligen Theorie fundiert. Die angeregten Zustände bzw. gewisse Eigenschaften, die daraus bestimmt werden, können lediglich als Näherung interpretiert werden. Neben dieser Unterscheidung bei der Diskussion wird auch zwischen den beiden Systemen getrennt – zunächst erfolgt die Betrachtung von FeSi und dann von FeGe. In den Kapiteln 6 und 7 wurden die einzelnen Verfahren bzw. Funktionale und die Auswirkungen des nicht lokalen Austausches diskutiert. Bei der folgenden Interpretation der Ergebnisse wird sich hauptsächlich auf experimentelle Übereinstimmungen und Abweichungen sowie die daraus resultierenden Konsequenzen beschränkt.

8.1 FeSi im Vergleich

Durch die vollständige Geometrieoptimierung bei den *Ab-initio*-Rechnungen ist ein Vergleich der Gitterkonstante und der internen Koordinaten mit den experimentell bestimmten Werten möglich. Bei der Optimierung werden die Kräfte zwischen den Atomen unter Berücksichtigung aller Elektronen minimiert, so dass sich das System am Ende der Optimierung in seiner Gleichgewichtslage befindet, d.h. die Atome befinden sich in der energetisch günstigsten Anordnung. Die beste Übereinstimmung für FeSi mit der experimentellen Geometrie wird mit dem PW91-Funktional erreicht, vergleiche Tabelle 6.2. Dieses Funktional basiert auf der LDA und berücksichtigt zusätzlich Gradientenkorrekturen, für Details siehe Abschnitt 4.2 und Anhang A.1. Aufgrund der geringen Abweichung bei der Gitterkonstante von ca. 0.6 % ergibt sich auch für den Kompressionsmodul eine gute Übereinstimmung von 224 GPa mit 209 GPa [25]. Die

Ursache der Unterschiede der experimentell bestimmten Werte (von 115 GPa [180] bis 209 GPa [25]) untereinander ist unklar. Es wurde vermutet, dass dies ein Effekt der unterschiedlichen berücksichtigten Druckbereiche sei [180].

Unter Berücksichtigung der Ladungsdichten (Abb. 6.2) und der Besetzungsanalyse nach Mulliken (Tabelle 6.1 und 6.4) ergibt sich, dass FeSi kovalent gebunden ist. Dies scheint zunächst unerwartet, da viele Fe-Verbindungen ionischen Charakter aufweisen. Die Schlussfolgerung von kovalent gebundenem FeSi ist konsistent mit den Elektronegativitäten der beteiligten Atome. Sowohl Eisen als auch Silizium haben den gleichen Wert von 1.8. Keine der beiden Atomsorten besitzt eine starke Tendenz Elektronen zu binden, so dass eine rein ionische Bindung in FeSi ausgeschlossen werden kann. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die leicht positive Ladung des Siliziums stimmt mit Röntgen-Fluoreszenz-Experimenten überein [181]: Die effektive Ladung des Siliziums wurde mit $+0.56 |e|$ bestimmt. Mit dem PW91-Funktional ergibt sich ein Wert von $+0.58 |e|$.

Neben Grundzustandseigenschaften wie Geometrie und Kompressionsmodul bietet die Bandlücke in FeSi eine Vergleichsmöglichkeit mit Messungen. Die berechnete Bandlücke von ca. 0.15 eV liegt in der Größenordnung der experimentell bestimmten von ca. 0.1 eV [3–5]. Die gute Übereinstimmung der PW91-Bandlücke mit der experimentell bestimmten Lücke deutet darauf hin, dass das „Bandlückenproblem“ in diesem Material nicht vorhanden ist. Eine ähnliche Situation tritt in dem Halbleiter CrSi₂ [182] auf. Normalerweise unterschätzt die LDA und somit auch das PW91-Funktional die Bandlücke um 40 % bis 50 %, siehe Abschnitt 4.4. Die ähnlichen 3d-Zustände ober- und unterhalb der Bandlücke sind der Grund für die gute Übereinstimmung bei FeSi, wie es auch in CrSi₂ vermutet wurde.

Durch eine projizierte Bandstruktur ist eine Identifikation von experimentell gemessenen Zuständen in der Nähe der Fermi-Energie möglich. Der Vergleich zwischen hochaufgelösten Photoemissionsmessungen [6] und der genäherten Zustandsdichte ist in Abb. 8.1 dargestellt. Die Position und der Abstand der beiden Maxima der PW91-Rechnungen stimmen im Wesentlichen mit den Messungen überein. Den experimentell beobachteten Zuständen an der Bandkante kann mit Hilfe der *Ab-initio*-Rechnungen *d*-Charakter zugeordnet werden. Die experimentell beobachtete Dispersion ist in der Größenordnung von 1 eV. Die Größenordnung ist nicht mit dem Kondo-Bild [52] vereinbar und es wird keine Kondo-Resonanz beobachtet. Entsprechend der charakteristischen Energieskala $k_B T^*$ müssten die stark renormierten Bänder im Kondo-Bild eine Breite von ca. 50 - 70 meV [19] haben. Die DFT-Verfahren ohne Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches, insbesondere die Rechnungen mit dem PW91-Funktional, stimmen mit den experimentellen Ergebnissen wie Bandlücke und Zustandsdichte an der Bandkante überein. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich jedoch durch die Beschreibung des Systems über *Ab-initio*-Rechnungen, die dem itineranten Bild genügen. Die *Ab-initio*-Rechnungen sind konsistent mit einer itineranten Beschrei-

bung.

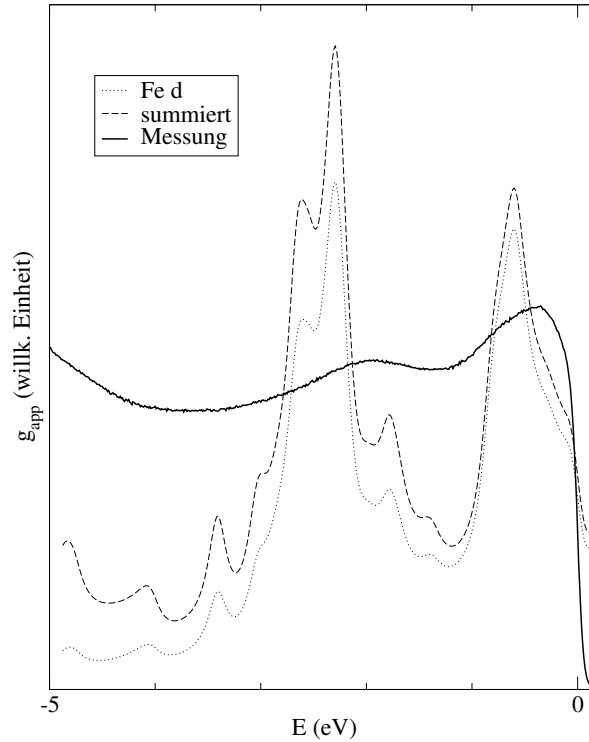


Abb. 8.1: Vergleich der genäherten berechneten und der experimentell bestimmten Zustandsdichte entlang Γ -R. Durch Summation der Gewichte aus Abb. 6.6 entlang der $[111]$ -Richtung (Γ -R) konnte die Zustandsdichte genähert werden. Die experimentell bestimmte Zustandsdichte stammt aus Photoemissionsmessungen [6] und ist ebenfalls relativ zur Fermi-Energie aufgetragen.

Das PW91-Funktional gibt viele Größen wie z.B. Geometrie und Bandlücke richtig wieder, kann die experimentellen Resultate jedoch nicht vollständig erklären. Eine wichtige Frage bleibt unbeantwortet, und zwar die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von FeSi. Der Temperaturverlauf deutet auf die Existenz eines metastabilen niederenergetischen magnetischen Zustandes hin. Ein metamagnetischer Phasenübergang ist oft an ein Maximum in der temperaturabhängigen Suszeptibilität gekoppelt. Der Grund dafür ist die Ähnlichkeit zwischen den Koeffizienten in $\chi(T)$ und $\chi(H)$ [183]. Der Startpunkt für die Betrachtung möglicher magnetischer Phasenübergänge ist die freie Energie nach Landau.

Die Energie E kann als Funktion der Magnetisierung M entwickelt werden: $E(M) = E_0 + AM^2 + BM^4 + CM^6 \dots$. Bei dieser Entwicklung der Energie nach Landau wurden mögliche Terme der Form $M^4 \ln M$ nicht berücksichtigt. Diese entsprechen dem Term $H^2 \ln H$ der Suszeptibilität bei einem angelegten Feld H [184,185]. Unter Berücksichtigung eines solchen Terms sind die Übergänge von einem paramagnetischen Zustand in einen ferromagnetischen Zustand 1. Ordnung, wobei der Sprung

der Magnetisierung sehr klein sein müsste [186].

Der Metamagnetismus ergibt sich aus einem zusätzlichen Minimum der Energie bei einer endlichen Magnetisierung M_1 , so dass $E(M_1) < E_0$. Durch ein magnetisches Feld H ist bei der Entwicklung der Energie nach Landau ein zusätzlicher Term $-MH$ erforderlich. Bei einem kritischen Feld H_C tritt ein Übergang 1. Ordnung von einer Phase mit kleinem magnetischem Moment in eine Phase mit der Magnetisierung M_1 auf [186].

Der Mechanismus eines metamagnetischen Phasenübergangs lässt sich wie folgt veranschaulichen [187]. Die Energie in Abhängigkeit von der Magnetisierung hat bei einem externen Magnetfeld $H = 0$ bei $M = 0$ sein globales Minimum. Die Energie zeigt jedoch bei einer endlichen Magnetisierung eine Anomalie – ein lokales Minimum. Bei einem angelegten Feld neigt sich die Energiekurve um den Ursprung, da das externe Feld mit $-HM$ in die Energie eingeht. Bei einem bestimmten Feld wird das lokale Minimum zu einem globalen Minimum, siehe Abb. 8.2. Wenn das externe Feld stark genug ist, die Energiebarriere, d.h. das lokale Maximum, zu überwinden, kann der magnetische Zustand erreicht werden. Wurde das Minimum erreicht, so geht der Zustand bei einer langsamen Reduzierung des externen Feldes in den metastabilen Zustand über, das System wird ferromagnetisch. Dass dies nicht mit dem PW91-Funktional bzw. dem LDA-Funktional reproduziert werden kann, deutet darauf hin, dass das lokale effektive Einteilchen-Bild nicht vollständig die komplexe Niedrig-Energie-Physik beschreibt. Eine angemessene Beschreibung sollte den nicht lokalen Austausch und die lokale Coulomb-Korrelation beinhalten. Ein Weg geht über den LDA+ U -Ansatz, bei dem die LDA um eine lokale Coulomb-Abstoßung U erweitert wird [28]. Der andere Weg ist die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches, z.B. mit dem B3LYP-Funktional.

Das B3LYP-Funktional ergibt für FeSi einen metastabilen magnetischen Zustand, der energetisch gesehen ca. 0.3 eV über dem unmagnetischen Grundzustand liegt. Der magnetische Zustand hat eine Magnetisierung von ca. $5.6 \mu_B$ pro Einheitszelle. Über $M_1 H_C = E(M_1) - E_0$ kann das kritische Feld H_C abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert von ca. 900 T. Dieser Wert ist lediglich als eine Größenordnung für das benötigte Feld zu interpretieren. Die Nähe des Systems zu einer ferromagnetischen Instabilität drückt sich auch darin aus, dass die magnetische ($a = 4.45 \text{ \AA}$) und die unmagnetische Gleichgewichtslage ($a = 4.59 \text{ \AA}$) fast entartet sind. Die korrekte Beschreibung von FeSi mit einem effektiven Einteilchen-Bild liegt zwischen den HF-Verfahren und dem LDA- bzw. PW91-Funktional – also zwischen der vollständigen Vernachlässigung der Korrelationen und des Austausches. Das B3LYP-Funktional mit seiner Beimischung von nicht lokalem Austausch ist nur eine Möglichkeit, ein Funktional zu konstruieren, das sowohl die Korrelationen als auch den Austausch berücksichtigt.

Neben der temperaturabhängigen Suszeptibilität ist die Entwicklung der Bandlücke unter Druck nicht eindeutig geklärt. Sowohl eine Vergrößerung als auch eine Verkleine-

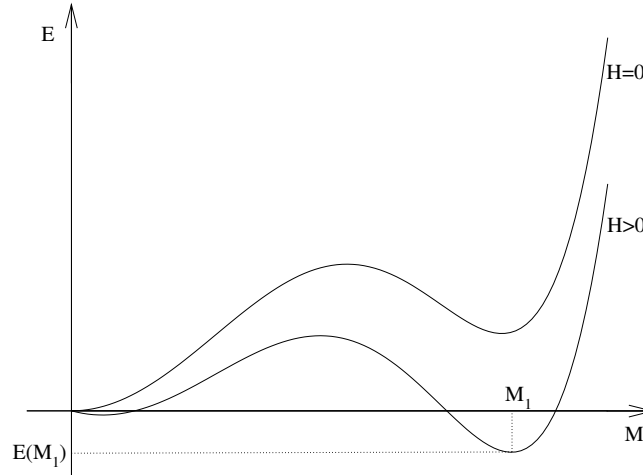


Abb. 8.2: Schematische Darstellung eines metastabilen Zustandes. Die totale Energie E ist abhängig von der Magnetisierung M . Ohne externes Feld ist das System unmagnetisch. Das Minimum der Energie liegt bei $M = 0$. Durch ein externes Feld $H > 0$ entwickelt sich das lokale Minimum zu einem globalen bei M_1 .

Die Beobachtung der Bandlücke wurde in experimentellen und theoretischen Untersuchungen beobachtet [10, 24, 27, 54]. Die in dieser Arbeit vorgestellten *Ab-initio*-Rechnungen ergaben eine sensible Abhängigkeit der Größe der Bandlücke von den internen Koordinaten, siehe Abb.6.13, deshalb ist eine konkrete Vorhersage zur Entwicklung der Bandlücke nicht möglich bzw. nicht sinnvoll. Die unterschiedlichen Vorhersagen anderer *Ab-initio*-Rechnungen sind auch darauf zurückzuführen.

Ein weiterer widersprüchlicher Punkt ist der theoretisch postulierte strukturelle Phasenübergang bei hohen Drücken. Experimentell wurde bis zu einem Druck von 49 GPa kein Phasenübergang beobachtet [10]. Die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches mit dem B3LYP-Funktional führt auch zu der Möglichkeit eines strukturellen Phasenübergangs, siehe Abb.6.14. Dieser Widerspruch wird wie folgt aufgeklärt [24]: Der Übergang von der B20- zur CsCl-Struktur erfolgt über die B1-Struktur (NaCl-Struktur). Der B20-B1-Übergang erfolgt kontinuierlich durch Änderung der internen Koordinaten. Danach wird die B1-Struktur entlang der [111]-Richtung in die CsCl-Struktur transformiert. Solch ein struktureller Phasenübergang scheitert jedoch an der großen Energiedifferenz zwischen der B1- und der B20-Phase.

Die entgegengesetzte Richtung, die Vergrößerung der Gitterkonstante, ist mit einer experimentellen Untersuchung nicht so leicht realisierbar, jedoch für *Ab-initio*-Rechnungen zugänglich. Die *Ab-initio*-Rechnungen ergeben einen Metall-Isolator-Übergang bei Vergrößerung der Gitterkonstante in FeSi. Dieses ungewöhnliche Verhalten – das System wird beim Auseinanderziehen metallisch – hat seine Ursache in dem Übergang von einem unmagnetischen in einen magnetischen Zustand. Aufgrund der gegenläufigen Verschiebung der Bänder durch die Austauschwechselwirkung schließt sich die Bandlücke.

Das Schließen der Bandlücke wird auch in $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ bei steigender Konzentration von Germanium beobachtet [10,11]. Die Substitution der Si-Atome durch Ge-Atome ist mit der Vergrößerung der Gitterkonstante in FeSi vergleichbar. Bei einer Konzentration von ca. $x = 0.25$ findet ein Phasenübergang 1. Ordnung statt.

Der berechnete Übergang in Abhängigkeit von der Gitterkonstante mit dem B3LYP-Funktional in FeSi ist auch 1. Ordnung. Die Magnetisierung springt infolge der Minimierung der totalen Energie auf einen endlichen Wert von ca. $1.5 \mu_B$ pro Fe-Atom bei einer Gitterkonstante von ca. 4.5 \AA . Dies entspricht einer Volumenvergrößerung von ca. 1 %. Das System geht bei Vergrößerung der Gitterkonstante von einem unmagnetischen Isolator in ein magnetisches „Metall“ über, siehe Abb. 6.20. Dabei kommt es zu einer abrupten Änderung der Atompositionen. Diese Veränderung in FeSi sollte experimentell beobachtbar sein, wenn die experimentelle Vergrößerung der Gitterkonstante realisierbar ist. Die berechnete Abstandsänderung von ca. 0.1 \AA der Si-Nachbarn beim Übergang entspricht der Größenordnung beim LIESST-Effekt¹. Der Übergang mit dem PW91-Funktional ist hingegen 2. Ordnung und findet bei ca. $a = 4.6 \text{ \AA}$ statt, das Volumen wird dabei um 10 % vergrößert. Bei Vergrößerung der Gitterkonstante steigt die Magnetisierung kontinuierlich und das System wird metallisch.

Die treibende Kraft für den Metall-Isolator-Übergang ist das Streben des Systems in den magnetischen Zustand. Die nicht halbzahligen Werte der Magnetisierung sind nicht über lokalisierte magnetische Momente von Atomen erklärbar, sondern über den sogenannten Bandferromagnetismus – den itineranten Magnetismus, der auf der Aufspaltung der Energiebänder beruht. Die gegeneinander verschobenen Energiebänder („rigid band behaviour“) haben ihre Ursache in dem Austauschfeld, so dass eine Kombination von Bändermodell und Austauschwechselwirkung die Ergebnisse erklärt. Bei der Beschreibung von Bandferromagneten (z.B. Ni, Co oder Fe) muss die kollektive Austauschwechselwirkung der Elektronen im Elektronengas einbezogen werden. Die itinerante Austauschwechselwirkung kann nicht im Rahmen eines Heisenberg-Modells beschrieben werden, da dort nur die paarweise Wechselwirkung der Elektronen eingeht.

Das Modell von Stoner entsprechend Abschnitt 3.3 kann zur Erklärung des Phasenübergangs 2. Ordnung mit dem PW91-Funktional verwendet werden. Der Bandferromagnetismus wird durch die konstante Verschiebung der Bänder mit entgegengesetztem Spin erzeugt. Eine schematische Darstellung zur Entstehung des Bandmagnetismus in FeSi ist in Abb. 8.3 zu sehen. Über die Näherung der Zustandsdichte durch einen Kastenmodell mit konstanter Höhe und Breite konnte die Magnetisierung der *Ab-initio*-Rechnungen reproduziert werden, siehe Tabelle 6.6. Eine Abschätzung des Stoner-Parameters $ID(E_F) \sim 1$ ist mit Hilfe des Kastenmodells möglich. Mit $\frac{1}{2}D(E_F) \sim g(E)$ ergibt sich $I \approx 0.2 \text{ eV}$.

¹„Light-Induced Excited Spin State Trapping“ – Änderung des Spinzustandes infolge der Bestrahlung mit Licht. So lässt sich z.B. in Eisen(II)-Komplexen mit grünem Licht der Low-Spin-Zustand in den metastabilen High-Spin-Zustand umschalten [188].

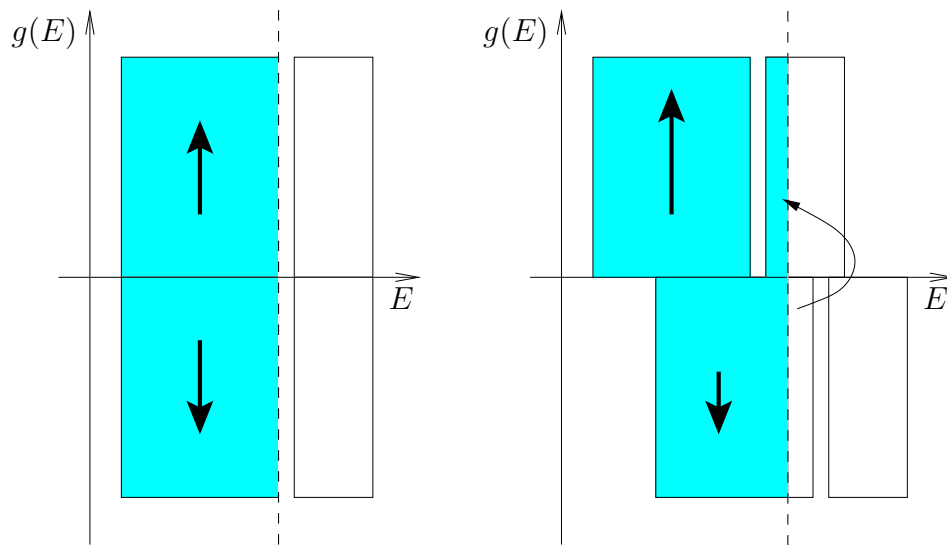


Abb. 8.3: Schematische Darstellung der Ausbildung einer endlichen Magnetisierung in FeSi bei Vergrößerung der Gitterkonstante. Die Zustandsdichten $g(E)$ der d -Bänder für α - und β -Elektronen werden durch einen Kasten mit einer schmalen Lücke beschrieben. Der graue Bereich bis zur gestrichelten Linie stellt die besetzten Zustände dar. Das linke Bild zeigt den unmagnetischen Fall bei kleinen Gitterkonstanten. Beide Spinkanäle sind mit der gleichen Anzahl von Elektronen gefüllt. Die Gesamtmagnetisierung ist Null und das System ist ein Isolator. Das rechte Bild zeigt den magnetischen, metallischen Fall bei größeren Gitterkonstanten. Durch die Austauschwechselwirkung erfolgt eine Umverteilung der α - und β -Elektronen. Der α -Spinkanal enthält mehr Elektronen, so dass sich eine endliche Magnetisierung ausbildet.

8.2 FeGe im Vergleich

FeSi und FeGe kristallisieren beide in der B20-Struktur und haben dennoch unterschiedliche Eigenschaften. Durch die Substitution von Silizium mit Germanium verändert sich die elektronische Struktur aufgrund der höheren Elektronenzahl und des größeren Atomradius von Germanium. Die Ge-Atome verschieben im Wesentlichen die Gleichgewichtskonstante zu größeren Werten. Dies hat die unterschiedlichen magnetischen und elektronischen Eigenschaften zur Folge.

Die Eigenschaften von FeGe werden am besten mit dem PW91-Funktional wiedergegeben, vergleiche Tabelle 7.2. Bei der Gitterkonstante ergibt sich eine Abweichung zu dem experimentell bestimmten Wert von ca. 1 %, somit stimmt auch im Wesentlichen der Kompressionsmodul überein. Die berechneten internen Koordinaten zeigen nur geringe Abweichungen und die Magnetisierung ist fast identisch mit den Messdaten. Eine Vergleichsmöglichkeit zur Überprüfung der Gültigkeit der PW91-Ergebnisse bietet die effektive Ladung des Ge-Atoms bzw. des Fe-Atoms. Aus einer Besetzungszahlanalyse nach Mulliken kann eine Ladung von $+0.73 |e|$ für Germanium in FeGe vorhergesagt werden. Dies sollte experimentell überprüfbar sein.

Neben dem Stoner-Modell zur Beschreibung des itineranten Magnetismus gibt es noch das Bild des kovalenten Magnetismus [183]. Das magnetische Moment resultiert aus der Verschiebung des spektralen Gewichtes zu den Majorität-Spins unterhalb der Fermi-Energie und zu den Minorität-Spins oberhalb der Fermi-Energie [189]. In Verbindungen mit mehr als einem magnetischen Bestandteil, z.B. FeCo, führt die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Atomen zu einer Veränderung der elektronischen Struktur. Im Gegensatz zum Stoner-Modell basiert der kovalente Magnetismus nicht auf der Verschiebung der Bänder („rigid band behaviour“). Die Näherung der Zustandsdichte durch ein Kastenmodell sollte zeigen, ob das Stoner-Modell ein qualitativ korrektes Bild zur Beschreibung des Magnetismus in FeGe liefert.

Die Näherung durch das Kastenmodell liefert nur für die LDA-Resultate eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen bei der Beschreibung der PW91-Ergebnisse ergeben sich durch die stärkeren Veränderungen der α - und β -Bänder. Eine Erklärung des Magnetismus ist dennoch durch das Stoner-Modell möglich. Die schematische Darstellung aus Abb. 8.3 beschreibt auch die Entstehung des magnetischen metallischen Zustandes in FeGe.

Der Bandferromagnetismus in FeGe entsteht durch die itinerante Austauschwechselwirkung. Die Magnetisierung hängt von der konstanten Verschiebung der Zustandsdichte ab. Der Stoner-Parameter I lässt sich mit der konstanten Zustandsdichte des Kastenmodells über $ID(E_F) \sim 1$ abschätzen, MnSi hat z.B. den Wert $ID(E_F) = 1.03$ [88]. Es ergibt sich bei FeGe der Wert $I \approx 0.3$ eV. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von schwachen itineranten Ferromagneten, wie z.B. ZrZn₂ mit $I \sim 0.35$ eV bei einer Austauschspaltung von ca. 0.040 eV [190]. ZrZn₂ ist auch eines der ersten Beispiele gewesen, bei denen die ferromagnetische Ordnung bei Anlegen von Druck verschwindet [191]. Bei diesem itineranten Ferromagneten [190] verschwindet das magnetische Moment bei einem Druck von ca. 16.5 kbar [192]. *Ab-initio*-Rechnungen ergaben einen kritischen Druck von ca. 45 kbar [193]. Für einen schwachen Ferromagneten ist die Magnetisierung M in der Nähe des kritischen Drucks p_c proportional zu $(1 - p/p_c)^{1/2}$.

Bei FeGe wird ein anderes Verhalten beobachtet. Experimentell wird die helikale magnetische Ordnung bei einem Druck von 19 GPa unterdrückt [38]. Der metallische Zustand, wenngleich mit ungewöhnlichen Eigenschaften, bleibt bis zu dem maximal untersuchten Druck von 23 GPa erhalten. Es wird jedoch eine abrupte Änderung in den Fe-Ge-Abständen gemessen. In den *Ab-initio*-Rechnungen geht FeGe bei hohen Drücken von einem magnetischen Metall in einen unmagnetischen Isolator über. Dieser Metall-Isolator-Übergang wirkt äußerst ungewöhnlich, da normalerweise ein Isolator beim Anlegen von Druck in ein Metall übergeht, siehe Abschnitt 3.2.

Der Metall-Isolator-Übergang in FeGe bei angelegtem Druck wird durch die Unterdrückung der Austauschspaltung, also das Verschwinden des Magnetismus verursacht. Eine Verkleinerung der Gitterkonstante führt zu breiteren d -Bändern, in denen somit die Coulomb-Abstoßung geringer wird. Die Elektronen können sich paarweise

(antiparallel) in einem Orbital anordnen, wodurch die Magnetisierung abnimmt.

Für das B3LYP-Funktional ergibt sich ein Phasenübergang 1. Ordnung bei ca. 35 GPa. Das System geht von einem magnetischen Zustand in einen unmagnetischen Zustand über, siehe Abb. 7.7. Neben der sprunghaften Veränderung der Magnetisierung wird das System isolierend. Der unmagnetische isolierende Zustand ist bei hohen Drücken energetisch günstiger. Während des Übergangs ändert sich der Abstand zwischen dem Fe-Atom und dem übernächsten Si-Atom sprunghaft um ca. 0.07 Å. Dies wäre ein Anknüpfungspunkt für eine experimentelle Untersuchung des möglichen Übergangs. Der vorhergesagte Metall-Isolator-Übergang bei 35 GPa in FeGe steht nicht im Widerspruch zu bestehenden Hochdruckexperimenten [38]. Das Phasendiagramm wurde nur bis 25 GPa bestimmt, dabei deuten die Messungen der Röntgenbeugung an Pulver bei ca. 30 GPa eine Änderung der Abstände zwischen Eisen und Germanium an.

Im Vergleich der verwendeten Verfahren werden die strukturellen Eigenschaften von FeSi und FeGe am besten mit dem PW91-Funktional wiedergegeben. Zur Beschreibung der ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften ist die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches notwendig. Nur mit dem B3LYP-Funktional kann ein metastabiler magnetischer Zustand in FeSi reproduziert werden. Durch die Beimischung des nicht lokalen Austausches in dem B3LYP-Funktional sind die Metall-Isolator-Übergänge sowohl in FeSi als auch in FeGe 1. Ordnung. Die Ordnung des Phasenübergangs ist ein entscheidender Anknüpfungspunkt bei der experimentellen Überprüfung des Einflusses des nicht lokalen Austausches in FeSi und FeGe.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war, durch eine systematische Untersuchung verschiedener *Ab-initio*-Verfahren eine verbesserte Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von FeSi und FeGe zu erreichen. Aufgrund des bereits erfolgreichen Einsatzes der Hybrid-Funktionale in Teilbereichen der Festkörperphysik wurde das Hybrid-Funktional B3LYP in dem Gebiet der magnetischen Halbleiter getestet. Durch die Entwicklung der Hybrid-Funktionale erfolgt im Gegensatz zu den Standardfunktionalen der DFT die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches. Diese Weiterentwicklung der Standardfunktionale führte in vielen Fällen, wie z.B. der Oberflächenadsorption von CO-Molekülen, zu einer verbesserten Darstellung des jeweiligen physikalischen Sachverhalts. Durch den systematischen Vergleich von verschiedenen *Ab-initio*-Verfahren, von Methoden mit vollständiger Vernachlässigung sowohl des nicht lokalen Austausches als auch der Korrelation sowie von Methoden, die als Zwischenschritt interpretiert werden können, sollte das Verständnis von FeSi und FeGe erweitert werden.

Zentrales Ergebnis ist die itinerante Beschreibung von FeSi als einen Halbleiter in der Nähe einer ferromagnetischen Instabilität. Die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches in der effektiven Einteilchennäherung führt zu einem metastabilen magnetischen Zustand knapp oberhalb des unmagnetischen Grundzustandes. Die Verwendung des Hybrid-Funktional führt zu einem Metall-Isolator-Übergang 1. Ordnung für große Gitterkonstanten: FeSi geht bei Vergrößerung der Gitterkonstante von einem unmagnetischen Isolator in ein magnetisches Metall über. Die betrachteten Standardfunktionale hingegen zeigen einen Übergang 2. Ordnung. Ähnliches Verhalten wird bei der isostrukturellen Verbindung FeGe gefunden. In diesem System ergeben die Rechnungen einen Übergang vom Metall zum Isolator unter Druck, in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.

Die beiden Systeme FeSi und FeGe wurden mit Hilfe von *Ab-initio*-Verfahren systematisch und detailliert analysiert. Dabei wurden die strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften mit DFT- und HF-Rechnungen untersucht. Es wurden sowohl Rechnungen mit Spinpolarisation als auch ohne Spinpolarisation durchgeführt.

Zum Vergleich der verwendeten Verfahren wurden die beiden Systeme zunächst in ihrer experimentell bestimmten Geometrie analysiert. Anschließend erfolgte eine vollständige Geometrieoptimierung mit Hilfe von analytischen Gradienten. Sowohl die magnetischen als auch die unmagnetischen Lösungen der Potentialkurven geben Aufschluss über die Phasenstabilität. Bei den betrachteten Gitterkonstanten wurde die interne Geometrie durch eine Kräfte minimierung bestimmt. Die Struktur hat einen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften beider Systeme. Durch die C_3 -Symmetrie des Fe-Atoms in der B20-Struktur ist eine Kristallfeldaufspaltung der d -Bänder in zwei 2-fach und ein 1-fach entartetes Energieniveau zu erwarten.

Als Austausch-Korrelationsfunktional in den DFT-Rechnungen wurde neben den Standardfunktionalen, ein LDA- und das PW91-Funktional, zusätzlich auch das B3LYP-Funktional verwendet. Das PW91-Funktional ist eine Variante der generalisierten gradienten-korrigierten Approximation (GGA). Das B3LYP-Funktional zählt zu den Hybrid-Funktionalen. Während das B3LYP-Funktional nur eine Beimischung des nicht lokalen Austausches enthält, beinhaltet das HF-Verfahren den kompletten Fock-Austausch unter Vernachlässigung der Korrelationen. Zu berücksichtigen ist, dass das HF-Verfahren bei metallischen Systemen infolge der langreichweitigen Wechselwirkung eine Singularität in den Bändern und damit eine verschwindende Zustandsdichte an der Fermi-Energie liefert. Dennoch können Bänder die Fermi-Energie schneiden, so dass in diesem Sinne von metallischen Systemen gesprochen werden kann.

In den Rechnungen wurden alle Elektronen berücksichtigt, d.h. die Rumpfelektronen werden explizit beschrieben. Die Beschreibung der Einteilchenwellenfunktion erfolgte über eine lokale Basis von Gauß-Orbitalen, die an den Atompositionen zentriert sind. Für Eisen wurde eine $[6s5p2d]$ -, für Silizium eine $[5s4p1d]$ - und für Germanium eine $[5s4p2d]$ -Basis benutzt. Für jedes Verfahren wurde der Basissatz separat optimiert.

Bis auf das HF-Verfahren ergeben die Verfahren den korrekten Grundzustand für FeSi, den eines unmagnetischen Isolators mit kleiner Bandlücke. Das HF-Verfahren tendiert zur stärkeren Lokalisierung der d -Elektronen und Hybridisierung an der Bandkante. Infolge der starken Lokalisierung ist das maximale magnetische Moment der magnetischen Lösung über die Hundschen Regeln interpretierbar. Aufgrund der geringen Beimischung des Fock-Austausches führt das B3LYP-Funktional zu einem weniger lokalisierten Bild. Die berechnete Gleichgewichtsgeometrie des B3LYP-Funktional unterscheidet sich nicht wesentlich von der PW91-Gleichgewichtsgeometrie. Die Resultate der verwendeten Standardfunktional stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen und bisher veröffentlichten *Ab-initio*-Daten überein.

Für die verwendeten Standardfunktional liegt die Bandlücke in der Größenordnung der experimentell bestimmten, wobei sich die Bandlücke innerhalb des d -Bandes befindet. Die Bandlücke folgt aus der Kristallfeldaufspaltung der d -Zustände. Der Grund dafür, dass im Falle von FeSi die Standardfunktional eine gute Übereinstimmung der Bandlücke mit dem Experiment ergeben, liegt in der Tatsache, dass die Zustände um die

Bandlücke gleichen Charakter haben, nämlich Fe-*d*-Charakter. Das B3LYP-Funktional hingegen überschätzt die Bandlücke, jedoch nicht so stark wie das HF-Verfahren. Der nicht lokale Austausch vergrößert die Bandlücke. Die Beschreibung der Anregungslücke konnte mit dem B3LYP-Funktional nicht verbessert werden. Das System FeSi stellt somit eine neue Herausforderung bei der Kalibrierung eines Funktionals dar, das Anregungslücken für eine möglichst große Anzahl von Systemen richtig beschreiben sollte.

Mit dem B3LYP-Funktional ergeben sich bei vielen Systemen bessere Übereinstimmungen für die Bandlücke, bei denen die LDA und GGA viel zu kleine Werte liefern. Bekannte Beispiele sind die Übergangsmetalloxide. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass das B3LYP-Funktional zu einer entscheidenden Verbesserung bei der Bestimmung der „Bandlücke“, d.h. der Positionen der besetzten und unbesetzten Orbitale von Kohlenmonoxid, der HUMO-LOMO-Lücke, bei der Adsorption an der Cu(111)-Oberfläche führt. Der bestehende Widerspruch zwischen den DFT-Verfahren und den experimentellen Ergebnissen bezüglich des Adsorptionsplatzes des CO-Moleküls konnte dadurch geklärt werden. Die verbesserte Beschreibung der HUMO-LOMO-Lücke durch die Verwendung des B3LYP-Funktionals führte zur korrekten Vorhersage des Adsorptionsplatzes des CO-Moleküls, den „top“-Platz, d.h. das CO-Molekül lagerte sich direkt über ein Cu-Atom an.

Für FeSi konnte gezeigt werden, dass das Verhalten der Bandlücke bezüglich der Gitterkonstante bzw. des Drucks für die verwendeten Standardfunktionale entscheidend von der Wahl der internen Koordinaten abhängt. Beide Funktionale zeigen keine klare Tendenz bei der Entwicklung der Bandlücke mit der optimierten Geometrie. Zwei gegenläufige Effekte bestimmen die Entwicklung, entweder die Vergrößerung oder die Verkleinerung der Lücke. Sie werden durch die internen Koordinaten beeinflusst. Unter Verwendung des HF-Verfahrens und des B3LYP-Funktionals vergrößerte sich die Bandlücke mit kleiner werdenden Gitterkonstanten. Der Effekt infolge der Verschiebung der Ladung in die Si-*p*-Bänder wird wegen des nicht lokalen Austausches unterdrückt.

Sowohl bei der experimentell bestimmten als auch bei der unmagnetischen optimierten Geometrie existiert mit dem B3LYP-Funktional ein metastabiler magnetischer Zustand. Aufgrund der Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches konnte, analog zum LDA+*U*-Verfahren, ein niederenergetischer magnetischer Zustand bestätigt werden. Ein metamagnetischer Phasenübergang könnte das beobachtete Kondo-ähnliche Maximum in der magnetischen Suszeptibilität als Funktion der Temperatur erklären.

Während unter Normaldruck die B20-Struktur stabil ist, besitzt unter hohen Drücken die CsCl-Struktur die gleiche Enthalpie wie die B20-Struktur. Ein möglicher Phasenübergang ist aber aufgrund der großen strukturellen Unterschiede beider Phasen sehr unwahrscheinlich. Ein Übergang müsste über die NaCl-Struktur erfolgen, diese liegt jedoch bei zu hohen Energien.

Die Vergrößerung der Gitterkonstante führt zu einem Übergang in die magnetische metallische Phase von FeSi. Der Phasenübergang 2. Ordnung mit dem LDA- und

dem PW91-Funktional ist die Folge des sich entwickelnden Bandferromagnetismus. Weil die beiden Spinbänder gegeneinander verschoben werden, verschiebt sich auch die Bandlücke, so dass es zur Umbesetzung der Elektronen kommt und FeSi ein magnetisches Metall wird. Der Phasenübergang mit dem B3LYP-Funktional ist 1. Ordnung. Der Übergang von der unmagnetischen in die magnetische Phase findet aufgrund der Entartung beider Phasen bei einer Gitterkonstante von $a = 4.45 \text{ \AA}$ statt. Die 1. Ordnung spiegelt sich auch in der Änderung der internen Koordinaten wider. Im Vergleich zu den Standardfunktionalen werden die d -Orbitale mit dem B3LYP-Funktional in der magnetischen Lösung unterschiedlich besetzt. Der nicht lokale Austausch beeinflusst die Art des Metall-Isolator-Übergangs. Die experimentelle Vergrößerung der Gitterkonstante und somit die Überprüfung des Phasenübergangs könnte über epitaktisches Wachstum oder Dotieren von FeSi mit Germanium verwirklicht werden.

Durch die Substitution des Siliziums in FeSi mit Germanium vergrößert sich einerseits die Gleichgewichtsgitterkonstante, andererseits verkleinert sich die Kristallfeldaufspaltung infolge der breiteren Ge- p -Bänder und der größeren Abstände der Atome. Alle Verfahren führen in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem magnetischen Grundzustand. Im Vergleich mit dem LDA- und dem PW91-Funktional liegt der wesentliche Unterschied zum B3LYP-Funktional in der Gleichgewichtsgeometrie mit der größeren Gitterkonstante und der unterschiedlichen Besetzung der einzelnen d -Orbitale. Experimentell überprüfbar ist die berechnete Ladung des Germaniums mit $+0.73 |e|$.

Aus den Rechnungen ergibt sich für FeGe bei hohen Drücken ein Metall-Isolator-Übergang. Es erfolgt ein Übergang von einem magnetischen Metall zu einem unmagnetischen Isolator mit sehr kleiner Bandlücke bei steigendem Druck. Die Ordnung des Übergangs ist von der Wahl der Funktionale abhängig. Das LDA- und das PW91-Funktional zeigen einen Phasenübergang 2. Ordnung, das B3LYP-Funktional aber einen 1. Ordnung. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind die gleichen wie bei dem Übergang in FeSi. Sollte der Phasenübergang tatsächlich 1. Ordnung sein, wie mit dem B3LYP-Funktional vorhergesagt und in $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ beobachtet, so würden sich beim Übergang die internen Abstände sprunghaft ändern. Der Metall-Isolator-Übergang wäre bei Drücken von ca. 35 GPa zu erwarten. Dies sollte experimentell überprüfbar sein.

Die systematische und detaillierte Untersuchung von FeSi und FeGe mit *Ab-initio*-Verfahren lieferte neue Einsichten für das Verständnis dieser beiden Materialien. Es konnte ein Zusammenhang zwischen den ungewöhnlichen Eigenschaften von FeSi und den Eigenschaften von FeGe hergestellt werden. FeSi ist als ein Halbleiter nahe einer ferromagnetischen Instabilität zu verstehen. Bei einer Vergrößerung der Gitterkonstante sind die Eigenschaften denen von FeGe sehr ähnlich. Die Geometrie hat entscheidende Auswirkungen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Der nicht lokale Austausch beeinflusst vor allem die Hundsche Kopplung sowie die Hybridisie-

rung und somit aber auch die Kristallfeldaufspaltung. Die empfindliche Abhängigkeit von der Geometrie ist eine mögliche Ursache für den Metall-Isolator-Übergang in den Mischkristallen.

Neben den Grundzustandseigenschaften wurden für FeSi auch die Spektralfunktionen berechnet und mit neuen Experimenten verglichen. Die beobachteten Spektren konnten quantitativ reproduziert werden. Diese Beobachtung und die Tatsache, dass im Experiment die für Kondo-Systeme charakteristischen stark renormierten schmalen Bänder nicht beobachtet werden, legen den Schluss nahe, dass FeSi kein Kondo-Isolator ist. Ausgehend vom Verlauf der magnetischen Suszeptibilität kann die Breite der Quasiteilchenbänder mit 50 – 70 meV abgeschätzt werden. Die Bänder sollten also bei der gegebenen hohen Auflösung beobachtbar sein. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund des Vergleichs der experimentellen Ergebnisse mit den *Ab-initio*-Verfahren das Bild einer itineranten Beschreibung von FeSi durch diese Arbeit gestärkt wurde. Der Einfluss der Korrelationen und des nicht lokalen Austausches konnte mit Hilfe von *Ab-initio*-Verfahren für diese Art von Systemen, nämlich einen Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke, analysiert und ausgewertet werden. Weiterhin wurden theoretische und experimentelle Unklarheiten beseitigt. Inwieweit die Berücksichtigung des nicht lokalen Austausches für FeGe von Bedeutung ist, lässt sich durch Hochdruckexperimente und eine damit mögliche Einordnung des Übergangs überprüfen. Die Existenz des metamagnetischen Zustandes kann als Anknüpfungspunkt für eine Modellstudie dienen. Der nächste Schritt wäre die *Ab-initio*-Untersuchung der Mischreihen $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ und $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen die Vermutung aufkommen, dass der konzentrationsabhängige Metall-Isolator-Übergang in $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ durch die Aufweitung des Gitters entsteht. Mit Blick auf die mögliche Anwendung in der spin-basierten Elektronik bilden die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich FeSi den Startpunkt für *Ab-initio*-Rechnungen an $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$.

Anhang A

Anhang (Technische Details)

A.1 Explizite Form der Funktionale

In diesem Abschnitt werden die expliziten Formen aller verwendeten Funktionale zur Beschreibung der Korrelation und des Austausches aufgelistet [92]. Es werden hier nur die spinunpolarisierten Versionen der Funktionale betrachtet. Eine ausführliche Beschreibung ist in den jeweiligen Originalveröffentlichungen zu finden. Die Austausch-Korrelationsenergie wird geschrieben als

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.1})$$

Aus praktischen Gründen wird die Austausch-Korrelationsenergie $E_{XC}[\rho]$ aufgespalten in den Austauschanteil E_X und den Korrelationsanteil E_C :

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]. \quad (\text{A.2})$$

Das LDA-Funktional

In der lokalen Dichtenäherung (LDA) ergibt sich die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} aus der Näherung der Elektronendichte mit Hilfe des homogenen Elektronengases. Dabei beschreibt ϵ_{XC} die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron des homogenen Elektronengases. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Elektronen unkorreliert sind, also von unabhängigen Elektronen gesprochen werden kann, so reduziert sich ϵ_{XC} zur Austauschenergie. Die analytische Form nach Dirac-Slater ist [103]:

$$\epsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s}. \quad (\text{A.3})$$

Der Wigner-Seitz-Radius

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3} \quad (\text{A.4})$$

entspricht dem Radius einer Kugel konstanter Elektronendichte mit einer Gesamtladung von einem Elektron. Der Korrelationsanteil E_C ergibt sich aus Interpolationsformeln des freien Elektronengases, die die Grenzfälle der hohen und der niedrigen Dichten miteinander verbinden. In dieser Arbeit wurde die Perdew-Zunger-Parametrisierung für die Korrelationsenergie benutzt [194]. Aus Quanten-Monte-Carlo-Daten des homogenen Elektronengases nach Ceperley und Alder [97] wurden die Interpolationskoeffizienten bestimmt, so dass sich

$$\epsilon_C^{LDA} = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} \quad (\text{A.5})$$

mit $\gamma = -0.1423$, $\beta_1 = 1.0529$ und $\beta_2 = 0.3334$ ergibt.

Das PW91-Funktional

Das PW91-Funktional [98, 99, 195], benannt nach Perdew und Wang, ist eine nicht-empirische Konstruktion. Es wurde vollständig *ab initio* entwickelt und keiner der enthaltenen Parameter wurden über experimentelle Daten bestimmt, sondern sie wurden über quantenmechanische Beziehungen hergeleitet. Das Funktional besteht aus:

$$\epsilon_X^{PW91} = \epsilon_X^{LDA} \left(\frac{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + (a_3 + a_4 e^{100s^2})s^2}{1 + sa_1 \sinh^{-1}(sa_2) + a_5 s^4} \right), \quad (\text{A.6})$$

$$\epsilon_C^{PW91} = \epsilon_C^{LDA} + H[\rho, s, t] \quad (\text{A.7})$$

mit

$$s = \frac{|\nabla \rho|}{(24\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} \quad , \quad t = \frac{(\frac{\pi}{3})^{1/6} |\nabla \rho|}{4\rho^{7/6}} \quad (\text{A.8})$$

und

$$H = \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) + C_{c0}(C_c - C_{c1})t^2 e^{-100s^2} \quad (\text{A.9})$$

sowie

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \left(e^{-2\alpha\epsilon_C^{LDA}/(\rho\beta^2)} - 1 \right)^{-1} \quad , \quad C_c = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3}. \quad (\text{A.10})$$

Die auftretenden Parameter haben folgende Werte: $\alpha = 0.09$, $\beta = 0.0667263212$, $C_{c0} = 15.7559$, $C_{c1} = 0.0035531$, $C_1 = 0.001667$, $C_2 = 0.002568$, $C_3 = 0.023266$, $C_4 = 7.389 \cdot 10^{-6}$, $C_5 = 8.723$, $C_6 = 0.472$ und $C_7 = 0.07389$.

Das B3LYP-Funktional

Das B3LYP-Funktional setzt sich entsprechend Gl.(4.39) aus unterschiedlichen Anteilen für Austausch und Korrelation zusammen. E_X^{HF} wurde in Abschnitt 4.1 betrachtet. Der Austausch nach Becke [196] wird beschrieben durch

$$\epsilon_X^{B88} = \epsilon_X^{LDA} \left(1 - \frac{\beta}{2^{1/3} A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right) \quad (\text{A.11})$$

mit $x = 2^{1/3} \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$, $A_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$ und $\beta = 0.0042$.

Die Korrelation wird zu einem Teil durch ein Funktional ϵ_C^{VWN} von Vosko, Wilk und Nusair beschrieben [197]. Sie nutzten eine Padé-Approximation, um die numerischen Rechnungen von Ceperley und Alder [97] zu interpolieren:

$$\epsilon_C^{VWN} = A \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right) \right] \quad (\text{A.12})$$

mit $x = r_s^{\frac{1}{2}}$, $X(x) = x^2 + bx + c$ und $Q = (4c - b^2)^{\frac{1}{2}}$ und den Konstanten $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$ und $c = 42.7198$.

Das LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr [106]

$$\epsilon_C^{LYP} = -a \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left(\rho + b\rho^{-2/3} \left(C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left(t_W + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right) e^{-c\rho^{-1/3}} \right) \quad (\text{A.13})$$

trägt ebenfalls zur Beschreibung der Korrelation bei und enthält den Term

$$t_W = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right). \quad (\text{A.14})$$

Die Parameter lauten: $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ sowie $d = 0.349$.

A.2 Einfluss der Abschneidekriterien (FIXINDEX)

Die Abschneidekriterien beziehen sich auf die Coulomb- und die Austauschreihe. Sie basieren auf dem geometrieabhängigen Überlapp zwischen zwei Atomfunktionen. Die Abschneidekriterien führen somit zur Auswahl einer bestimmten Anzahl von bielektronischen Integralen. Das kann der Ursprung für ein numerisches Rauschen im Optimierungsprozess sein. Um dieses Rauschen so klein wie möglich zu halten, sollten die gleichen Abschneidekriterien benutzt werden. Dazu gibt es die Möglichkeit, dass eine Referenzgeometrie verwendet wird. Durch die Verwendung einer Referenzgeometrie werden die Abschneidekriterien für die entsprechenden Integrale festgelegt. Die Steuerung erfolgt über das Schlüsselwort **FIXINDEX**, es legt die Referenzgeometrie fest.

Zunächst wurde der Einfluss unterschiedlicher Referenzgeometrien auf die physikalischen Eigenschaften wie Zustandsdichte, Bandstruktur und Bandlücke für verschiedene Gitterkonstanten und unterschiedliche interne Koordinaten überprüft. Dafür wurden zwei Referenzgeometrien untersucht: „Fixindex A“ und „Fixindex B“, siehe Tabelle A.1. Die Rechnungen wurden alle für FeSi (B20-Struktur) mit dem LDA-Funktional durchgeführt. Bei der Bandstruktur und der Zustandsdichte sind keine

Fixindex A:	$a=4.30 \text{ \AA}$	$u_{Fe} = 0.140$	$u_{Si} = 0.843$
Fixindex B:	$a=4.30 \text{ \AA}$	$u_{Fe} = 0.102$	$u_{Si} = 0.826$

Tabelle A.1: Gitterparameter der verwendeten Abschneidekriterien (Fixindex A und B). Bei gleicher Gitterkonstante a wurden die internen Koordinaten für Eisen u_{Fe} und Silizium u_{Si} variiert.

Unterschiede im Verlauf zu erkennen. Ein geringer Unterschied tritt in der Größe der Bandlücke auf (Abb. A.1). Für kleine Gitterkonstanten beträgt die größte Abweichung ca. 0.01 eV ($a = 4.35 \text{ \AA}$). Bei großen Gitterkonstanten hingegen liegt die Abweichung bei ca. 0.0005 eV ($a = 5.00 \text{ \AA}$). Der Einfluss der Abschneidekriterien ist bei der Änderung der Gitterkonstante mit festgehaltenen internen Koordinaten zu vernachlässigen.

Nun soll der Einfluss der Abschneidekriterien bezüglich der Geometrieoptimierung untersucht werden, d.h. ob und wie der Fixindex auf die Optimierung der internen Koordinaten für verschiedene Gitterkonstanten wirkt. Einen Anhaltspunkt ist wieder die Änderung der Bandlücke. Ein zusammenfassender Überblick ist in Abb. A.2 gegeben. Für große Gitterkonstanten ist ein sehr geringer Unterschied für die Bandlücke infolge unterschiedlicher Abschneidekriterien zu sehen, z.B. bei $a = 5.00 \text{ \AA}$ ca. 1 % Abweichung. Da sich die interne Geometrie praktisch nicht ändert, ist die Bandlücke unabhängig von den Abschneidekriterien. Bei kleinen Gitterkonstanten sieht es anders aus. Die Änderung der internen Koordinaten mit einer maximalen Verschiebung von

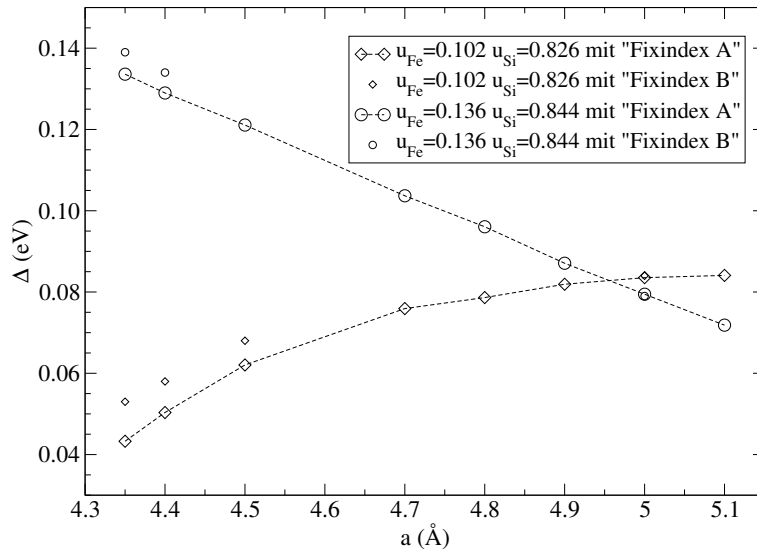


Abb. A.1: Die Bandlücke Δ ist für zwei verschiedene interne Geometrien in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a dargestellt, berechnet mit dem LDA-Funktional für FeSi. Die Datenpunkte entlang der gestrichelten Linie sind mit dem „Fixindex A“ entsprechend Tabelle A.1 berechnet worden. Zusätzlich wurden mit dem Abschneidekriterium „Fixindex B“ Datenpunkte für einige Gitterkonstanten bestimmt.

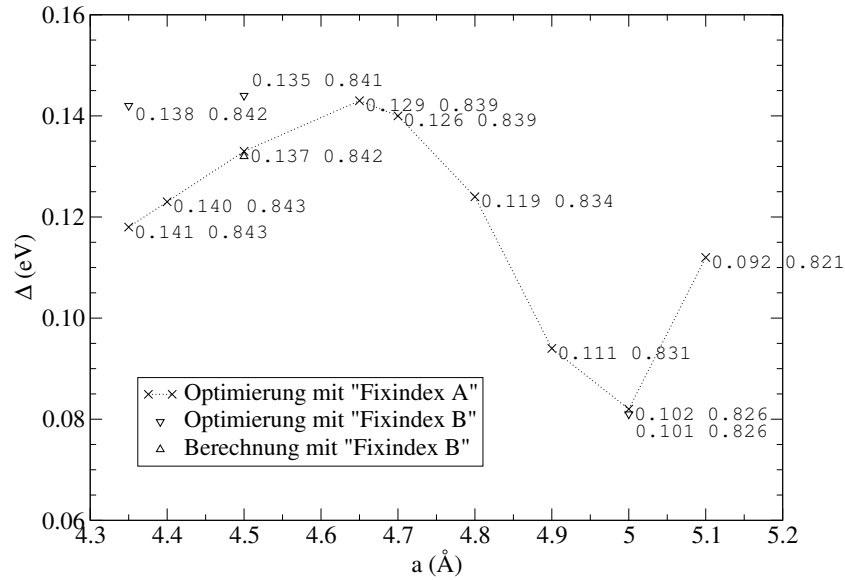


Abb. A.2: Abhängigkeit der Bandlücke Δ von der Gitterkonstante a für FeSi, berechnet mit dem LDA-Funktional. Die Datenpunkte entlang der Linie ergeben sich aus einer Optimierung der internen Koordinaten mit dem „Fixindex A“ entsprechend Tabelle A.1. Die zwei Werte an jedem Datenpunkt sind die jeweiligen internen Koordinaten, wobei der erste Wert u_{Fe} entspricht, der zweite Wert u_{Si} . Die durch auf der Spitze stehenden Dreiecke dargestellten Daten stammen aus einer Optimierung mit dem „Fixindex B“. Das nach oben zeigende Dreieck symbolisiert das Resultat einer Optimierung und einer anschließenden Änderung des Abschneidekriteriums, d.h. die interne Geometrie wurde mit „Fixindex A“ bestimmt, aber die Bandlücke wurde mit „Fixindex B“ berechnet.

ca. 0.01 Å ist sehr klein. Der Effekt auf die Bandlücke ist aber umso größer. Im Vergleich der Optimierungen mit „Fixindex A“ und „Fixindex B“ ergibt sich eine Differenz von maximal 0.02 eV. Um zu klären, ob die relativ große Abweichung von der Änderung der internen Geometrie verursacht wird oder ob die Abschneidekriterien verantwortlich sind, wurde für $a = 4.50$ Å eine Kontrollrechnung durchgeführt. Dabei wurde die interne Geometrie mit dem „Fixindex A“ bestimmt und anschließend die selbstkonsistente Rechnung mit „Fixindex B“ durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Bandlücke eine vernachlässigbare Abweichung aufweist. Die Abschneidekriterien haben bei der Optimierung einen geringen Einfluss auf die internen Koordinaten. Die Bandlücke jedoch reagiert sehr empfindlich auf eine Änderung der internen Geometrie, siehe dazu Abb. 6.13.

Die Abschneidekriterien haben keinen merkbaren Einfluss auf die Zustandsdichte und die Bandstruktur und einen geringen Einfluss auf die Größe der Bandlücke für große Gitterkonstanten. Bei kleinen Gitterkonstanten kommt es im Optimierungsprozess zu einer geringen Änderung der internen Geometrie, die jedoch Auswirkungen auf die Bandlücke hat und eine Ungenauigkeit von ca. 20 meV verursacht.

Weiterhin wurde der Einfluss der Abschneidekriterien bei Rechnungen mit Spinpolarisation überprüft. Es wurde insbesondere der Einfluss auf die unterschiedliche Besetzung der α - und β -Elektronen untersucht. Ein Maß dafür ist die gesamte Magnetisierung. Als exemplarischer Fall wurden LDA-Rechnungen mit gleichen internen Koordinaten aber unterschiedlichen Gitterkonstanten durchgeführt. Es wurden wieder die beiden Abschneidekriterien aus Tabelle A.1 berücksichtigt. In den Bandstrukturen sind sowohl für α - als auch β -Elektronen keine Unterschiede im Verlauf zu sehen. Ein Unterschied ergibt sich in der Differenz der Besetzung von α - und β -Elektronen.

Die Abweichung beträgt für die Einheitszelle (Fe_4Si_4) ca. 6 % mit einem absoluten Unterschied für das Fe-Atom von $0.019 \mu_B$. Diese geringe Abweichung der Magnetisierung in Bezug auf unterschiedliche Abschneidekriterien ist vernachlässigbar, da in den anderen physikalisch verwertbaren Ergebnissen (Zustandsdichte, Bandstruktur) keine Veränderungen zu sehen sind.

Um eine Vergleichbarkeit der einzelnen Rechnungen zu gewährleisten, wurden die Abschneidekriterien bei der Optimierung für verschiedene Gitterkonstanten auf einen gemeinsamen Wert festgelegt.

A.3 Einfluss der thermischen Verbreiterung (SMEAR)

Die Dichtematrix Gl.(5.10) enthält bei der expliziten Berechnung die Stufenfunktion Θ . Dieses scharfe Abschneiden der Besetzung an der Fermi-Kante E_F kann bei metallischen Systemen zu Problemen bei der Integration im Impulsraum führen. Eine thermische Verbreiterung der Fermi-Fläche umgeht dieses Problem. Die Anwendung der thermischen Verbreiterung der Fermi-Fläche findet seine Rechtfertigung in dem DFT-Ansatz für endliche Temperaturen [198]. Die Besetzung der Eigenwerte f_j wird durch eine thermische Verbreiterung modifiziert, wobei die Stufenfunktionen durch eine Fermi-Verteilung

$$f_j = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon_j - \epsilon_F}{k_B T}}} \quad (\text{A.15})$$

ersetzt werden. $T_{\text{SMEAR}} = k_B T$ ist das Maß der thermischen Verbreiterung. Durch die thermische Verbreiterung ergibt sich eine schnellere Konvergenz der totalen Energie. Zu dieser Temperatur lässt sich eine „freie Energie“ definieren, in die die Besetzungswahrscheinlichkeit eingeht. Dabei handelt es sich nicht wirklich um die freie Energie des Systems, da beispielsweise Phononen nicht berücksichtigt werden. Die „freie Energie“ F kann berechnet werden als:

$$F = E(T) + TS(T) \quad (\text{A.16})$$

$$= E - k_B T \sum_i f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i) \quad (\text{A.17})$$

mit der Entropie S , die Summe i läuft über alle Zustände. Als Näherung für die Energie im Grenzfall $T \rightarrow 0$ ergibt sich [199]:

$$E_0 \approx \frac{F(T) + E(T)}{2}. \quad (\text{A.18})$$

Diese Näherung entspricht $E_0 = E(0) + O(T^3)$ und folgt daraus, dass für kleine Temperaturen die Energie $E(T)$ quadratisch in T wächst und $F(T)$ in derselben Weise abnimmt. Im Folgenden soll der Einfluss der thermischen Verbreiterung auf die Bandstruktur, den Optimierungsprozess und die Magnetisierung an dem Material FeSi untersucht werden.

Für verschiedene Werte T_{SMEAR} sind die Bandstrukturen mit dem PW91-Funktional für die experimentell bestimmte Geometrie berechnet worden. Die Resultate sind in Abb. A.3 dargestellt. Es zeigen sich nur leichte Unterschiede um den Γ -Punkt, am

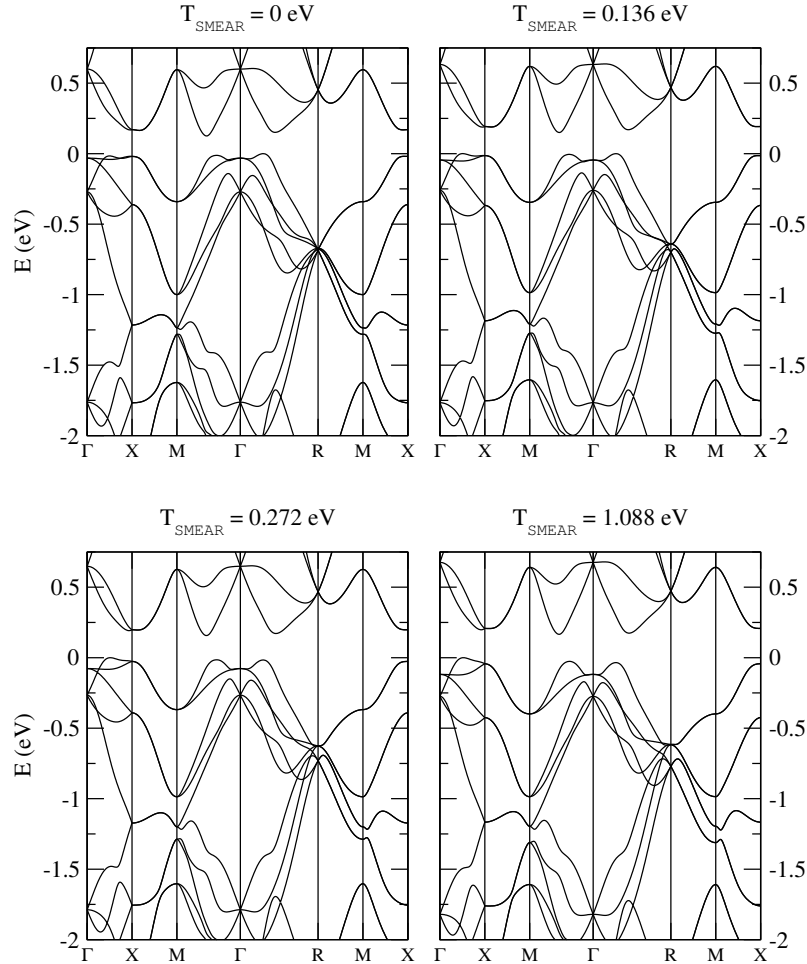


Abb. A.3: Bandstrukturen entlang der Hochsymmetriepunkte gerechnet mit dem PW91-Funktional für die Parameter $a = 4.493 \text{ \AA}$, $u_{Fe} = 0.1358$ und $u_{Si} = 0.844$ mit verschiedenen T_{SMEAR} . Die Energie E ist relativ zur oberen Valenzbandkante aufgetragen.

R-Punkt und entlang $\Gamma - X$ in der Nähe der oberen Valenzbandkante. Am R-Punkt sollten die direkt unter der Valenzbandkante liegenden acht d -Bänder entartet sein, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde. Diese Entartung ist am R-Punkt nur ohne thermische Verbreiterung $T_{\text{SMEAR}} = 0$ eV zu sehen. Mit großen Werten für T_{SMEAR} wird diese 8-fache Entartung aufgehoben und in zwei 4-fach entartete Punkte aufgespalten. Diese Abweichung von den Vorhersagen der Kristallfeldaufspaltung traten auch bei veröffentlichten Bandstrukturen [21, 23, 24, 200] auf und können nun als ein numerischer Effekt durch die thermische Verbreiterung identifiziert werden.

Bei der Gitterkonstante von $a = 5.00$ Å wurde weiterhin der Einfluss der thermischen Verbreiterung bei der Optimierung untersucht. Es werden Werte von T_{SMEAR} mit 0 eV und 0.272 eV betrachtet. Es zeigt sich, dass der Einfluss auf die interne Geometrie vernachlässigbar ist. Nur u_{Si} ändert sich um 0.004 (ca. 0.5 %), während u_{Fe} unverändert bleibt. In der Bandstruktur sind nur geringe Abweichungen zu beobachten. Eine weitere Überprüfung des Einflusses erfolgt über die Bestimmung der Gleichgewichtsgitterkonstante der NaCl-Struktur. Für die NaCl-Struktur ergab sich keine Änderung der Gleichgewichtskonstante von 4.58 Å, d.h. die thermische Verbreiterung hat keinen Einfluss auf die Gleichgewichtsgeometrie.

Die Magnetisierung sollte sich durch die Anwendung der thermischen Verbreiterung verändern, da durch T_{SMEAR} auch Zustände berücksichtigt werden, die oberhalb der Fermi-Kante liegen. Da die Zustandsdichte der α - bzw. β -Elektronen unterschiedlich ist und in der Zustandsdichte der β -Elektronen eine Lücke oberhalb der Fermi-Kante vorhanden ist, sollte die Magnetisierung im Vergleich zu anderen Temperaturen bei $T_{\text{SMEAR}} = 0$ eV am kleinsten sein. Es ergibt sich bei den PW91-Rechnungen mit $a = 5.00$ Å ein Unterschied von ca. $0.20 \mu_B$ (ca. 4 %) der Gesamtmagnetisierung und ca. $0.05 \mu_B$ pro Fe-Atom. Die Abweichungen der Magnetisierung infolge der thermischen Verbreiterung sind in FeSi sehr gering und können vernachlässigt werden.

A.4 Die Eingabedatei INPUT

Es folgt die INPUT-Datei für den Fall einer Geometrieoptimierung der internen Koordinaten an FeSi unter Verwendung des PW91-Funktional. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Schlüsselwörter sei auf das Handbuch [32] verwiesen.

FeSi

CRYSTAL

0 0 0

198 \leftarrow Raumgruppe

4.40 \leftarrow Gitterkonstante a

2 \leftarrow 2 Atome in der Einheitszelle

26 0.140 0.140 0.140 $\leftarrow u_{Fe}$

14 0.843 0.843 0.843 $\leftarrow u_{Si}$

ATOMSYMM

SYMMOPS

OPTCOORD

PRINTFORCES

END

END

26 8 ← Definition der Fe-Basis

0 0 8 2.0 1.0

316081.0 0.000227

45202.0 0.001929

9627.9 0.0111

2521.82 0.05

760.2080 0.1705

262.9940 0.3691

102.8560 0.4034

42.9433 0.1434

0 1 6 8.0 1.0

797.99 -0.0052 0.00850

190.956 -0.0681 0.0609

63.6118 -0.1313 0.2116

25.3393 0.2522 0.3942

10.7282 0.642 0.3975

3.7566 0.2833 0.223

0 1 4 8.0 1.0

47.5075 0.012 -0.0217

17.3532 -0.2339 -0.083

6.9807 -0.8877 0.1988

3.0729 0.9954 1.2847

0 1 1 0.0 1.0

1.2936 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.53 1.0 1.0

0 1 1 0.0 1.0

0.13 1.0 1.0

0 3 4 6.0 1.0

29.0112 0.0574

8.0431 0.2635

2.7087 0.5236

0.9412 0.5491

0 3 1 0.0 1.0

```

    0.270      1.0
14 6          ← Definition der Si-Basis
0 0 6 2.0 1.0 1
    16120.0    0.001959 0.0
    2426.0     0.01493  0.0
    553.9      0.07285  0.0
    156.3      0.2461   0.0
    50.07      0.4859   0.0
    17.02      0.3250   0.0
0 1 5 8.0 1.0 2-5 SP
    292.7      -0.002781 0.004438
    69.87      -0.03571  0.03267
    22.34      -0.1150   0.1347
    8.150      0.09356   0.3287
    3.135      0.6030    0.4496
0 1 1 6.0 1.0
    1.220      1.0       1.0
0 1 1 0.0 1.0
    0.45       1.0       1.0
0 1 1 0.0 1.0
    0.18       1.0       1.0
0 3 1 0.0 1.0
    0.53       1.0       1.0
99 0
END
DFT
EXCHANGE
PWGGA          ← Austauschfunktional
CORRELAT
PWGGA          ← Korrelationsfunktional
LGRID
END
FIXINDEX       ← Verwendung einer Referenzgeometrie (Anhang A.2)
BIPOSIZE
2500000
SCFDIR
END
16 0 32
GUESSF
TOLDEE

```

```
7
SMEAR
0.01          ← thermische Verbreiterung (Anhang A.3)
MAXCYCLE
110
FMIXING
50
ANDERSON
PPAN
END
GEOM
CRYSTAL      ← Neustart mit neuer Geometrie
0 0 0
198
4.46
2
26 0.140 0.140 0.140
14 0.843 0.843 0.843
END
```

A.5 Basissätze

Die verwendeten Basissätze sind im Folgenden tabellarisch aufgelistet. Die in der Tabelle aufgeführten Parameter für die Exponenten und Kontraktionen sind entsprechend Abschnitt 4.3 zu verstehen.

Atom	Orbital l	Exponent α	Kontraktion d_j		
			s	p	d
Fe	s	316081	0.000227		
		45202.0	0.001929		
		9627.9	0.0111		
		2521.82	0.05		
		760.208	0.1705		
		262.994	0.3691		
		102.856	0.4034		
		42.9433	0.1434		
	sp	797.99	−0.0052	0.00850	
		190.956	−0.0681	0.0609	
		63.6118	−0.1313	0.2116	
		25.3393	0.2522	0.3942	
		10.7282	0.642	0.3975	
		3.7566	0.2833	0.223	
	sp	47.5075	0.012	−0.0217	
		17.3532	−0.2339	−0.083	
		6.9807	−0.8877	0.1988	
		3.0729	0.9954	1.2847	
	sp	1.2936	1.0	1.0	
	sp	0.53 ^a	1.0	1.0	
	sp	0.13 ^a	1.01.0		
	d	29.0112	0.0574		
		8.0431	0.2635		
		2.7087	0.5236		
		0.9412	0.5491		
	d	0.270 ^a			1.0

^aFeSi:LDA

Tabelle A.2: Der verwendete Fe-Basissatz für FeSi und FeGe. Dies ist eine Modifikation des Originalbasissatzes aus Ref. [133]. Der hier dargestellte Basissatz wurde für die Rechnungen an FeSi mit dem LDA-Funktional verwendet. Die Werte mit Index wurden optimiert und wurden entsprechend Tabelle 5.3 bzw. Tabelle 5.4 für die jeweiligen Funktionale verändert.

Atom	Orbital l	Exponent α	Kontraktion d_j		
			s	p	d
Si	s	16120.00	0.001959		
		2426.000	0.01493		
		553.900	0.07285		
		156.300	0.2461		
		50.07	0.4859		
		17.02	0.3250		
	sp	292.7	-0.002781	0.004438	
		69.87	-0.03571	0.03267	
		22.34	-0.1150	0.1347	
		8.150	0.09356	0.3287	
		3.135	0.6030	0.4496	
	sp	1.22	1.00	1.00	
	sp	0.45 ^a	1.00	1.00	
	sp	0.18 ^a	1.00	1.00	
	d	0.53 ^a			1.00

^aFeSi:LDA

Tabelle A.3: Basissatz für Silizium nach Ref. [134]. Der hier dargestellte Basissatz wurde für die Rechnungen an FeSi mit dem LDA-Funktional verwendet. Bei den anderen *Ab-initio*-Rechnungen wurden die Werte mit Index entsprechend Tabelle 5.3 geändert.

Atom	Orbital l	Exponent α	Kontraktion d_j		
			s	p	d
Ge	s	2233310.0	0.0000395		
		313044.0	0.000348		
		64056.8	0.00219		
		15552.0	0.0114		
		4344.31	0.0483		
		1368.86	0.159		
		484.106	0.3535		
		187.139	0.4229		
		74.8445	0.1494		
	sp	5165.19	−0.000434	0.00103	
		1175.7	−0.00789	0.00978	
		351.419	−0.0664	0.0583	
		121.338	−0.1465	0.2199	
		46.9314	0.2643	0.4445	
		19.7761	0.737	0.394	
		8.3635	0.2365	0.093	
	sp	97.5662	0.00473	−0.017	
		34.994	−0.0706	−0.0736	
		15.0609	−0.3186	0.1458	
		6.3274	0.2932	0.9938	
		2.6735	0.9281	1.2549	
		1.1047	0.2879	0.4207	
	d	195.459			0.00478
		57.3182			0.0379
		20.7748			0.1536
		8.1369			0.3857
		2.9767			0.5762
		0.9404 ^a			0.34236
	d	0.65 ^b			1.0
	sp	2.95668	−0.04577	−0.161747	
		1.08723	−0.322189	1.89298	
		0.611098	0.298642	−5.99368	
	sp	0.18 ^b	1.0	1.0	

^aDieser Exponent wurde bei den HF-Rechnungen entfernt.

^bFeGe: LDA

Tabelle A.4: Basissatz für Germanium nach Ref. [135]. Der hier dargestellte Basissatz wurde für die Rechnungen an FeGe mit dem LDA-Funktional verwendet. Bei den anderen *Ab-initio*-Rechnungen wurden die Werte mit Index b entsprechend Tabelle 5.4 geändert.

Atom	Orbital l	Exponent α	Kontraktion d_j		
			s	p	d
Cu	s	398000.0	0.000227		
		56670.0	0.001929		
		12010.0	0.01114		
		3139.0	0.05013		
		947.2	0.17031		
		327.68	0.3693		
		128.39	0.4030		
		53.63	0.1437		
	sp	1022.0	−0.00487	0.00850	
		238.9	−0.0674	0.06063	
		80.00	−0.1242	0.2118	
		31.86	0.2466	0.3907	
		13.33	0.672	0.3964	
		4.442	0.289	0.261	
		54.7	0.0119	−0.0288	
	sp	23.26	−0.146	−0.0741	
		9.92	−0.750	0.182	
		4.013	1.031	1.280	
		1.582	1.0	1.0	
	sp	0.596	1.0	1.0	
	sp	0.150	1.0	1.0	
	d	48.54			0.031
		13.55			0.162
		4.52			0.378
		1.47			0.459
	d	0.392			1.0

Tabelle A.5: Der Cu-Basissatz [6s5p2d]. Dieser für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Cu(111)-Oberfläche verwendete Basissatz stammt aus Ref. [137].

Atom	Orbital l	Exponent α	Kontraktion d_j		
			s	p	d
C	s	3048.0	0.001826		
		456.4	0.01406		
		103.7	0.06876		
		29.23	0.2304		
		9.349	0.4685		
		3.189	0.3628		
		3.665	−0.3959	0.2365	
	sp	0.7705	1.216	0.8606	
	sp	0.40	1.0	1.0	
	sp	0.20	1.0	1.0	
	d	0.8			1.0
O	s	8020.0	0.001080		
		1338.0	0.008040		
		255.40	0.05324		
		69.22	0.1681		
		23.900	0.3581		
		9.264	0.3855		
		3.851	0.1468		
		1.212	0.07280		
	sp	49.43	−0.008830	0.009580	
		10.47	−0.091500	0.06960	
		3.235	−0.040200	0.2065	
		1.217	0.379000	0.3470	
	sp	0.500	1.0	1.0	
	sp	0.250	1.0	1.0	
	sp	0.100	1.0	1.0	
	d	0.800			1.0

Tabelle A.6: Die verwendeten Basissätze für Kohlenstoff und Sauerstoff [136].

Literaturverzeichnis

- [1] N. Manyala, Y. Sidis, J. F. DiTusa, G. Aeppli, D. P. Young und Z. Fisk, Nature Materials **3**, 255 (2004).
- [2] S. Pearton, Nature Materials **3**, 203 (2004).
- [3] Z. Schlesinger, Z. Fisk, H.-T. Zhang, M. B. Maple, J. F. DiTusa und G. Aeppli, Phys. Rev. Lett. **71**, 1748 (1993).
- [4] M. Fäth, J. Aarts, A. Menovsky, G. J. Nieuwenhuys und J. Mydosh, Phys. Rev. B **58**, 15483 (1998).
- [5] K. Ishizaka, T. Kiss, T. Shimojima, T. Yokoya, T. Togashi, S. Watanabe, C. Q. Zhang, C. T. Chen, Y. Onose, Y. Tokura und S. Shin, Phys. Rev. B **72**, 233202 (2005).
- [6] D. Zur, D. Menzel, I. Jursic, J. Schoenes, L. Patthey, M. Neef, K. Doll und G. Zwicknagl, zur Veröffentlichung eingereicht bei Phys. Rev. Lett. (2006).
- [7] R. Wolfe, J. H. Wernick und S. E. Haszko, Phys. Lett. **19**, 449 (1965).
- [8] V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker und S. ARAJS, Phys. Rev. **160**, 476 (1967).
- [9] M. B. Hunt, M. A. Chernikov, E. Felder, H. R. Ott, Z. Fisk und P. Canfield, Phys. Rev. B **50**, 14933 (1994).
- [10] A. Mani, A. Bharathi und Y. Hariharan, Phys. Rev. B **63**, 115103 (2001).
- [11] S. Yeo, S. Nakatsuji, A. D. Bianchi, P. Schlottmann, Z. Fisk, L. Balicas, P. A. Stampe und R. J. Kennedy, Phys. Rev. Lett. **91**, 046401 (2003).
- [12] R. Wäppling und L. Häggström, Phys. Lett. **28A**, 173 (1968).
- [13] L. Lundgren, K. A. Blom und O. Beckman, Phys. Lett. **28A**, 175 (1968).
- [14] M. Richardson, Acta Chem. Scan. **21**, 753 (1967).

-
- [15] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk und J. M. Lawrence, Phys. Rev. B **42**, 6842 (1990).
- [16] Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, D. Mandrus, M. F. Hundley, A. Miglioni, B. Bucher, Z. Schlesinger, G. Aeppli, E. Bucher, J. F. DiTusa, C. S. Oglesby, H.-R. Ott, P. C. Canfield und S. E. Brown, Physica B **206 & 207**, 798 (1995).
- [17] G. Aeppli und Z. Fisk, Comm. Cond. Mat. Phys, **16**, 155 (1992).
- [18] T. E. Mason, G. Aeppli, A. P. Ramirez, K. N. Clausen, C. Broholm, N. Stücheli, E. Bucher und T. T. M. Palstra, Phys. Rev. Lett. **69**, 490 (1992).
- [19] D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Migliori, J. D. Thompson und Z. Fisk, Phys. Rev. B **51**, 4763 (1995).
- [20] L. F. Mattheiss und D. R. Hamann, Phys. Rev. B **47**, 13114 (1993).
- [21] C. Fu, M. P. C. M. Krijn und S. Doniach, Phys. Rev. B **49**, 2219 (1994).
- [22] A. Qteish und N. Shawagfeh, Solid State Commun. **108**, 11 (1998).
- [23] T. Jarlborg, Phys. Rev. B **59**, 15002 (1999).
- [24] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner und R. Podloucky, Phys. Rev. B **59**, 12860 (1999).
- [25] E. Knittle und Q. Williams, Geophys. Res. Lett. **22**, 445 (1995).
- [26] T. Jarlborg, J. Magn. Magn. Mater. **283**, 238 (2004).
- [27] E. Bauer, A. Galatanu, R. Hauser, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Zaussinger, M. Galli und F. Marabelli, J. Magn. Magn. Mater. **177**, 1401 (1998).
- [28] V. I. Anisimov, S. Y. Ezhov, I. S. Elfimov, I. V. Solovyev und T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **76**, 1735 (1996).
- [29] T. Bredow und A. R. Gerson, Phys. Rev. B **61**, 5194 (2000).
- [30] J. Muskat, A. Wander und N. M. Harrison, Chem. Phys. Lett. **342**, 397 (2001).
- [31] H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B **20**, 1504 (1979).
- [32] V. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, P. D'Arco und M. Llunell, *Crystal2003 User's Manual*, 2003.
- [33] Y. Ishikawa, K. Tajima, D. Bloch und M. Roth, Solid State Commun. **19**, 525 (1976).

- [34] D. Shinoda und S. Asanabe, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 555 (1966).
- [35] M. E. Foglio und M. S. Figueira, Phys. Rev. B **62**, 7882 (2000).
- [36] P. Villars und L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, ASM International, Ohio, 1985.
- [37] J.-F. Lin, A. J. Campbell, D. L. Heinz und G. Shen, J. Geophys. Res. **108**, 1067 (2003).
- [38] P. Pedrazzini, H. Wilhelm, D. Jaccard, T. Jarlborg, M. Schmidt, M. Hanfland, L. Akselrud, H. Q. Yuan, U. Schwarz, Y. Grin und F. Steglich, cond-mat/0606493 v1 (2006).
- [39] Y. Ishikawa, G. Shirane, J. A. Tarvin und M. Kohgi, Phys. Rev. B **16**, 4956 (1977).
- [40] A. S. Panfilov, Low Temp. Phys. **25**, 432 (1999).
- [41] H. Watanabe, M. Ido und H. Nakjima, J. Phys. Soc. Jpn. **47**, 1815 (1979).
- [42] H. Watanabe, H. Yamamoto und K. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 995 (1963).
- [43] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, J. A. Seitchik, H. J. Williams und R. C. Sherwood, Phys. Lett. **18**, 89 (1965).
- [44] Y. Takahashi und T. Moriya, J. Phys. Soc. Japan **46**, 1451 (1979).
- [45] Y. Takahashi, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 2593 (1997).
- [46] Y. Takahashi, J. Phys.: Condens. Matter **10**, L671 (1998).
- [47] M. Kohgi und Y. Ishikawa, Solid State Commun. **37**, 833 (1981).
- [48] K. Tajima, Y. Endoh, J. E. Fischer und G. Shirane, Phys. Rev. B **38**, 6954 (1988).
- [49] S.-J. Oh, J. W. Allen und J. M. Lawrence, Phys. Rev. B **35**, 2267 (1987).
- [50] T. Saitoh, A. Sekiyama, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Ito, H. Nakamura und M. Shiga, Solid State Commun. **95**, 307 (1995).
- [51] C.-H. Park, Z.-X. Shen, A. G. Loeser, D. S. Dessau, D. G. Mandrus, A. Migliori, J. Sarrao und Z. Fisk, Phys. Rev. B **52**, R16981 (1995).
- [52] G. Zwicknagl, Adv. Phys. **41**, 203 (1992).

- [53] A. V. Lukoyanov, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov, M. Sigrist und T. M. Rice, Eur. Phys. J. B **53**, 205 (2006).
- [54] T. Jarlborg, Phys. Rev. B **51**, 11106 (1995).
- [55] E. G. Moroni, R. Podloucky und J. Hafner, Phys. Rev. Lett. **81**, 1969 (1998).
- [56] A. I. Al-Sharif, M. Abu-Jafar und A. Qteish, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 2807 (2001).
- [57] A. P. Horsfield und H. Fujitani, Phys. Rev. B **63**, 235303 (2001).
- [58] O. Nakanishi, A. Yanase und A. Hasegawa, J. Magn. Magn. Mater. **15-18**, 879 (1980).
- [59] T. Jeong und W. E. Pickett, Phys. Rev. B **70**, 075114 (2004).
- [60] C. Reichl, G. Wiesinger, G. Zaussinger, E. Bauer, M. Galli und F. Marabelli, Physica B **259-261**, 866 (1999).
- [61] V. I. Anisimov, R. Hlubina, M. A. Korotin, V. V. Mazurenko, T. M. Rice, A. O. Shorikov und M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. **89**, 257203 (2002).
- [62] S. Misawa und A. Tate, J. Magn. Magn. Mater. **157**, 617 (1996).
- [63] C. Fu und S. Doniach, Phys. Rev. B **51**, 17439 (1995).
- [64] K. Urasaki und T. Saso, Phys. Rev. B **58**, 15528 (1998).
- [65] K. Urasaki und T. Saso, J. Phys. Soc. Japan **68**, 3477 (1999).
- [66] J. K. Freericks, T. P. Devereaux und R. Bulla, Phys. Rev. B **64**, 233114 (2001).
- [67] J. K. Freericks und T. P. Devereaux, Phys. Rev. B **64**, 125110 (2001).
- [68] T. Mutou und D. S. Hirashima, J. Phys. Soc. Japan **63**, 4475 (1994).
- [69] M. A. Continentino, G. M. Japiassu und A. Troper, J. Appl. Phys. **75**, 6734 (1994).
- [70] B. Lebech, J. Bernhard und T. Freltoft, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 6105 (1989).
- [71] M. L. Plumer, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 7503 (1990).
- [72] H. Yamada, K. Terao, H. Ohta und E. Kulatov, Physica B **329-333**, 1131 (2003).
- [73] N. Manyala, Y. Sidis, J. F. DiTusa, G. Aeppli, D. P. Young und Z. Fisk, Nature **404**, 581 (2000).

- [74] J. F. DiTusa, K. Friemelt, E. Bucher, G. Aeppli und A. P. Ramirez, Phys. Rev. Lett. **78**, 2831 (1997).
- [75] D. Menzel, D. Zur und J. Schoenes, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 130 (2004).
- [76] M. A. Chernikov, L. Degiorgi, E. Felder, S. Paschen, A. D. Bianchi, H. R. Ott, J. L. Sarrao, Z. Fisk und D. Mandrus, Phys. Rev. B **56**, 1366 (1997).
- [77] J. Beille, J. Vohrnt und M. Roth, Solid State Commun. **47**, 399 (1983).
- [78] J. Guevara, V. Vildosola, J. Milano und A. M. Llois, Phys. Rev. B **69**, 184422 (2004).
- [79] F. P. Mena, J. F. DiTusa, D. van der Marel, G. Aeppli, D. P. Young, C. Presura, A. Damascelli und J. A. Mydosh, Phys. Rev. B **73**, 85205 (2006).
- [80] D. Menzel, M. Finke, T. Donig, A.-M. Racu und J. Schoenes, Physica B **378-380**, 718 (2006).
- [81] H. Yamada, K. Terao und T. Goto, Physica B **344**, 451 (2004).
- [82] K. Held, V. I. Anisimov, I. A. Nekrasov, V. Eyert, G. Keller, T. Pruschke, D. Vollhardt, N. Blümer, A. K. McMahan und R. T. Scalettar, in *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*, herausgegeben von J. Grotendorst, D. Marx und A. Muramatsu, 2002.
- [83] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Theory Group*, Wiley-Interscience, 1971.
- [84] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962.
- [85] F. Gebhard, *The Mott Metal-Insulator Transition: Models and Methods*, Springer-Verlag, 1997.
- [86] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor & Francis, 1990.
- [87] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [88] P. Fazekas, *Lecture Notes on Elektron Correlation and Magnetism*, World Scientific, 1999.
- [89] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer Verlag, Berlin, 1991.
- [90] A. Szabo und N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Publishing Company, 1989.

- [91] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, 1990.
- [92] J. M. Seminario und P. Politzer, in *Modern Density Functional Theory*, herausgegeben von J. M. Seminario und P. Politzer, Elsevier Science B.V., 1995.
- [93] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [94] E. Runge und E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
- [95] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **256**, 454 (1996).
- [96] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [97] D. M. Ceperley und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [98] J. P. Perdew und Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [99] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh und C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [100] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [101] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke, J. Chem Phys **105**, 9982 (1996).
- [102] C. Adamo und V. Barone, J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [103] J. P. Perdew und S. Kurth, in *A Primer in Density Functional Theory*, herausgegeben von C. Fiolhais, F. Nogueira und M. Marques, Springer-Verlag, 2003.
- [104] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [105] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994).
- [106] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [107] <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.
- [108] <http://www.wien2k.at>.
- [109] F. Corà, M. Alfredsson, G. Mallia, D. S. Middlemiss, W. C. Mackrodt, R. Dovesi und R. Orlando, *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, volume 113, p. 171, Springer, 2004.
- [110] <http://www.crystal.unito.it>.
- [111] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams und J. Kübler, Phys. Rev B **30**, 4734 (1984).

- [112] D. J. Singh und W. E. Pickett, Phys. Rev. B **44**, 7715 (1991).
- [113] D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada und K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **75**, 1126 (1995).
- [114] G. A. Sawatzky und J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
- [115] K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi und J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52**, 1830 (1984).
- [116] P. G. Bagnó, O. Jepsen und O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 1997 (1989).
- [117] J. P. Perdew und M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).
- [118] L. J. Sham und M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983).
- [119] O. Gunnarsson und K. Schönhammer, Phys. Rev. Lett. **56**, 1968 (1986).
- [120] M. Städele, M. Mouraka, J. A. Majewski, P. Vogl und A. Görling, Phys. Rev. B **59**, 10031 (1999).
- [121] A. Svane und O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [122] Z. Szotek, W. M. Temmerman und H. Winter, Phys. Rev. Lett. **72**, 1244 (1994).
- [123] P. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman, Z. Szotek und H. Winter, Nature **399**, 756 (1999).
- [124] C. Pisani, R. Dovesi und C. Roetti, *Lecture Notes in Chem. Vol. 48*, Springer, Berlin, 1988.
- [125] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [126] S. Baroni, G. P. Parravicini und G. Pezzica, Phys. Rev. B **32**, 4077 (1985).
- [127] R. Hott, Phys. Rev. B **44**, 1057 (1991).
- [128] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [129] S. Goedecker, Rev. Mod. Phys. **71**, 1085 (1999).
- [130] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [131] J. L. Fry, N. E. Brener und R. K. Bruyere, Phys. Rev. B **16**, 5225 (1977).
- [132] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. **30**, 244 (1944).
- [133] G. Valerio, M. Catti, R. Dovesi und R. Orlando, Phys. Rev. B **52**, 2422 (1995).

- [134] P. D'Arco, G. Sandrone, R. Dovesi, R. Orlando und V. R. Saunders, Phys. Chem. Minerals **20**, 407 (1993).
- [135] E. Ruiz, M. Llunell und P. Alemany, J. Solid State Chem. **176**, 400 (2003).
- [136] K. Doll, Surf. Sci. **573**, 464 (2004).
- [137] K. Doll und N. M. Harrison, Chem. Phys. Lett. **317**, 282 (2000).
- [138] K. Doll, V. R. Saunders und N. M. Harrison, J. Quantum Chem. **82**, 1 (2001).
- [139] J. Kessler und F. Thieme, Surf. Sci. **67**, 405 (1977).
- [140] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard und M. A. Chesters, Surf. Sci. **203**, 353 (1988).
- [141] S. Vollmer, G. Witte und C. Wöll, Catal. Lett. **77**, 97 (2001).
- [142] E. J. Moller, S. A. Kellar, W. R. A. Huff und Z. Hussain, Phys. Rev. B **54**, 10862 (1996).
- [143] C. J. Hirschmugl, G. P. Williams, F. M. Hoffmann und Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. **65**, 480 (1990).
- [144] K. Hermann und P. S. Bagus, Phys. Rev. B **16**, 4195 (1977).
- [145] K. Hermann, P. S. Bagus und C. J. Nelin, Phys. Rev. B **35**, 9467 (1987).
- [146] H. Over, Progr. in Surf. Sci. **58**, 249 (1998).
- [147] M. Scheffler und C. Stampfl, in *Handbook of Surface Science, Vol. 2: Electronic Structure*, herausgegeben von K. Horn und M. Scheffler, Amsterdam, 1999.
- [148] N. Lopez und J. K. Nørskov, Surf. Sci. **477**, 59 (2001).
- [149] S. E. Mason, I. Grinberg und A. M. Rappe, Phys. Rev. B **69**, 161401(R) (2004).
- [150] M. Gajdoš und J. Hafner, Surf.Sci. **590**, 117 (2005).
- [151] M. Gajdoš, A. Eichler und J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 1141 (2004).
- [152] P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe und J. Dumesic, J. Phys. Chem. B **105**, 4018 (2001).
- [153] P. H. T. Philipsen, E. van Lenthe, J. G. Snijders und E. J. Baerends, Phys. Rev. B **56**, 13556 (1997).
- [154] H. Orita, N. Itoh, und Y. Inada, Chem. Phys. Lett. **384**, 271 (2004).

-
- [155] R. A. Olsen, P. H. T. Philipsen, und E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **119**, 4522 (2003).
- [156] I. Grinberg, Y. Yourdshahyan und A. M. Rappe, *J. Chem. Phys.* **117**, 2264 (2002).
- [157] A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch und P. Sautet, *Surf. Sci.* **530**, 71 (2003).
- [158] B. Hammer, Y. Morikawa und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2141 (1996).
- [159] G. Kresse, A. Gil und P. Sautet, *Phys. Rev. B* **68**, 73401 (2003).
- [160] S. Narasimhan und S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **65**, 64302 (2002).
- [161] M. Sgroi, C. Pisani und M. Busso, *Thin Solid Films* **400**, 64 (2001).
- [162] P. H. T. Philipsen und E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **54**, 5326 (1996).
- [163] C. M. Fehrenbach und H. Bross, *Phys. Rev. B* **48**, 17703 (1993).
- [164] K. A. Gschneidner Jr., *Solid State Phys.* **16**, 276 (1964).
- [165] W. C. Overton und J. Gaffney, *Phys. Rev.* **98**, 969 (1955).
- [166] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver und J. Kollár, *Surf. Sci.* **411**, 186 (1998).
- [167] T. Rodach, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, *Surf. Sci.* **286**, 66 (1993).
- [168] K. H. Chae, H. C. Lu und T. Gustafsson, *Phys. Rev. B* **54**, 14082 (1996).
- [169] S. P. Tear, K. Röhl und M. Prutton, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3297 (1981).
- [170] S. A. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren und P. Westrin, *Phys. Rev. B* **29**, 576 (1984).
- [171] K. Doll, *Eur. Phys. J. B* **22**, 389 (2001).
- [172] K. Doll, *Surf. Sci.* **544**, 103 (2003).
- [173] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
- [174] M. Neef und K. Doll, *Surf. Sci.* **600**, 1085 (2006).
- [175] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2415 (1986).
- [176] R. W. Godby, M. Schlüter und L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **36**, 6497 (1987).

- [177] J. Dembczynski, *Physica* **100C**, 105 (1980).
- [178] J. D. Thompson, *Physica B* **190**, 61 (1993).
- [179] H. Yamada, K. Terao, H. Ohta, T. Arioka und E. Kulatov, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L309 (1999).
- [180] I. G. Wood, T. D. Chaplin, W. I. F. David, S. Hull, G. D. Price und J. N. Street, *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, L475 (1995).
- [181] Z. Liu, S. Sugata, K. Yuge, M. Nagasono, K. Tanaka und J. Kawai, *Phys. Rev. B* **69**, 35106 (2004).
- [182] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **43**, 1863 (1991).
- [183] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State*, Springer-Verlag, 2003.
- [184] S. Misawa, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1632 (1971).
- [185] G. Barnea und D. M. Edwards, *J. Phys. F* **7**, 1323 (1977).
- [186] R. J. Elliott, in *Magnetic Phase Transitions*, herausgegeben von M. Ausloos und R. J. Elliott, Springer-Verlag, 1983.
- [187] E. P. Wohlfarth und P. Rhodes, *Phil. Mag.* **7**, 1817 (1962).
- [188] P. Gütlich, A. Hauser und H. Spiering, *Angew. Chem.* **106**, 2109 (1994).
- [189] A. R. Williams, R. Zeller, V. L. Moruzzi und C. D. Gelatt, *J. Appl. Phys.* **52**, 2067 (1981).
- [190] E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **39**, 1061 (1968).
- [191] J. G. Huber, M. B. Maple und D. Wohlleben, *Solid State Commun.* **16**, 211 (1975).
- [192] M. Uhlarz, C. Pfleiderer und S. M. Hayden, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256404 (2004).
- [193] G. Santi, S. B. Dugdale und T. Jarlborg, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 247004 (2001).
- [194] J. P. Perdew und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [195] J. P. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **40**, 3399 (1989).
- [196] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [197] S. H. Vosko und L. Wilk, *Phys. Rev. B* **22**, 3812 (1980).
- [198] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).

-
- [199] M. J. Gillan, J.Phys.: Condens. Matter **1**, 689 (1989).
- [200] E. Kulatov, H.Ohta, T. Arioka, S.Halilov und L. Vinokurova, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9043 (1997).

Akronyme

DFT	Dichtefunktionaltheorie
B3LYP	Hybrid-Funktional von Becke (B3) sowie von Lee, Yang und Parr (LYP)
GGA	„generalized gradient approximation“ – gradienten-korrigierte Näherung
HF	Hartree-Fock
LDA	„local density approximation“ – lokale Dichtenäherung
LDA+U	LDA mit lokaler Wechselwirkung U
PW91	spezielles GGA-Funktional von Perdew und Wang aus dem Jahre 1991
HOMO	„highest occupied molecular orbital“ – höchstes besetztes Molekularorbital
LUMO	„lowest unoccupied molecular orbital“ – niedrigstes unbesetztes Molekular-orbital

Danksagung

In den vergangenen Jahren lernte ich in der Festkörperphysik, im Bereich der Simulation und in Bezug auf wissenschaftliches Arbeiten eine Menge dazu. Ich habe darüberhinaus viele Erfahrungen gesammelt, die mich prägten und mein zukünftiges Handeln beeinflussen werden. Im Endeffekt sind alle gesammelten Erfahrungen, die Höhen und auch die im jeweiligen Moment als Tiefen wahrgenommenen, positiv zu bewerten und ich möchte sie nicht missen. Ohne die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Personen wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. So bin ich vielen Leuten zu tiefem Dank verpflichtet.

Als erstes möchte ich mich herzlich bei meiner Mentorin Frau Prof. Dr. G. Zwicknagl bedanken. Sie ermöglichte die Anfertigung der Dissertation am Institut für Mathematische Physik der Technischen Universität Braunschweig. Die Diskussionen und Anregungen halfen mir die vielfältigen Zusammenhänge besser zu verstehen. Die Arbeit profitierte sowohl von ihrer fundierten wissenschaftlichen Herangehensweise als auch von den Freiheiten, die mir Frau Prof. Dr. G. Zwicknagl einräumte.

Herrn Prof. Dr. W. Brenig möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken. Weiterhin wären ohne die Ressourcen des gemeinsam genutzten Netzwerkes die Berechnungen nicht zu bewältigen gewesen. Dafür und für die Unterstützung danke ich.

Zu besonderem Dank bin ich Dr. Klaus Doll für die Betreuung meiner Arbeit, die Diskussionsbereitschaft, die Zeit zur Beantwortung so mancher Frage und sein Engagement verpflichtet. Seine Erfahrungen im Bereich der *Ab-initio*-Berechnungen sowie im Umgang mit dem Crystal-Code kamen dieser Arbeit zu Gute.

Auf experimenteller Seite möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Schoenes, Dr. Dirk Menzel und Damian Zur für die Zusammenarbeit, die wesentliche Impulse lieferte, bedanken.

Für die Ratschläge und seinen persönlichen Einsatz danke ich Dr. Uwe Schomäcker. Bei Cornelia Schmidt möchte ich mich für die ermutigenden Gespräche und die Hilfe bei organisatorischen Dingen bedanken. Weiterhin danke ich allen Arbeitskollegen insbesondere: Alexander Bößwetter, Dr. Jean-Mathias Griebmeier, Simon Grossjohann, Dr. Andreas Honecker, Dr. Markus Renner, Joachim Müller, Martin Reese und Jens Wohlgemut. Durch die freundliche und anregende Arbeitsatmosphäre im Institut trugen sie ihren Teil zum Gelingen der Arbeit bei.

Für die Abwechslung und die Aufmunterungen danke ich meinen Freunden Carsten

Schmidt, Johannes Spehling, David Strohmann, Stefan Wentrup, Roman von Dobbeler und Mirjam von Dobbeler. Nicht zu vergessen ist Andreas Funk, dem ich die abwechslungsreiche Stelle als Vertretungslehrer verdanke.

Meinem Bruder Christian Neef, Sabine Neef und meinen Eltern Annelie und Rainer Neef danke ich für die mentale Unterstützung, das Verständnis und die offenen Ohren. Vor allem bei Tanja Westerkamp möchte ich mich für die Unterstützung, Hilfe und die Geduld bedanken – vielen Dank!

Des Weiteren danke ich der Schenker AG für die finanzielle Unterstützung des Projektes.